

Cours de Thermodynamique S1 SMP
Professeure : Bouhmaida

Contenu :

chapitre 0 : OUTILS MATHÉMATIQUES

chapitre I : Introduction à la thermodynamique

chapitre II : EQUATION D'ÉTAT - TRANSFORMATIONS

chapitre III: PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

chapitre IV : _SECOND PRINCIPE DE LA THERMOQYNAMIQUE
ENTROPIE ET EVOLUTION DES SYSTEMES

chapitre V : PRINCIPE DE CARNOT- les machines thermiques

CHAPITRE 0

OUTILS MATHÉMATIQUES

I-FONCTIONS DE PLUSIEURS VARIABLES -DERIVEES PARTIELLES

1- RAPPELS

a- Définition d'une fonction réelle à variable réelles .

Cas d'une seule variable,
C'est une application d'une
partie de $\mathbb{R}$ dans $\mathbb{R}$

$$\begin{aligned} f : D \subset \mathbb{R} &\rightarrow \mathbb{R} \\ x &\rightarrow y = f(x) \end{aligned}$$

Elle est représentée dans le plan (x, y) par une courbe.

b) Définition de la dérivée (décrit la variation)

$$\frac{df}{dx} = f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

Si cette limite existe $f'(x)$ est la dérivée de f au point x .

2. FONCTION DE DEUX VARIABLES :

a) Définition :

C'est une application d'une partie de $\mathbb{R}^2$ vers $\mathbb{R}$,

$$\begin{aligned} f : D \subset \mathbb{R} \times \mathbb{R} &\rightarrow \mathbb{R} \\ (x, y) &\rightarrow z = f(x, y) \end{aligned}$$

y

Elle est représentée dans l'espace (x, y) par une fonction f (surface, courbe...).

b) Dérivées partielles

On appelle dérivée partielle d'une fonction par rapport à l'une des variables x , la nouvelle fonction obtenue en dérivant par rapport à x (comme on le fait dans le cas d'une seule variable) et en considérant toutes les autres comme des constantes.

Considérons la fonction de deux variables $f(x, y)$ et prenons $y = y_c$

Soit,
$$F'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h, y_c) - f(x, y_c)}{h}$$

Si cette limite existe elle constitue alors la dérivée partielle de f par rapport à x au point de coordonnées (x, y) .

On la note :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \text{ ou } f'_x(x, y)$$

Exemple :

$$f(x, y) = x^2 \sin y - y \Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = 2x \sin y & (1) \\ \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = x^2 \cos y - 1 & (2) \end{cases}$$

3. Dérivées secondes

a) On constate que (1) et (2) sont des fonctions de x et y

Soit :

$$g(x, y) = 2x \sin y \text{ et } h(x, y) = x^2 \cos y - 1.$$

On peut dériver de nouveau ces fonctions par rapport à x et par rapport à y , en effet :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = 2 \sin y$$

de même :
$$\left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = -x^2 \sin y$$

Notation:
$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \equiv \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

et
$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \equiv \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$$

b) Dérivée seconde mixte

Dérivons maintenant $h(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)$ par rapport à x et $g(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)$ par rapport à y . On aura donc :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) = 2x \cos y ;$$

de même $\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = 2x \cos y$

Notation :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 2x \cos y & (3) \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 2x \cos y & (4) \end{cases}$$

Remarque : En comparant (3) et (4) on constate que l'on a dans ce cas :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

Ce résultat est-il général ? En physique la réponse est **oui** !

4. Fonctions composées

a) cas d'une seule variable : $\varphi(x) = f(u(x))$

on sait que :

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{df}{du} \cdot \frac{du}{dx}$$

b) Généralisation

Considérons une fonction $\varphi(x, y) = f(u(x, y), v(x, y))$.

Dans ce cas on a :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}$$

Et

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial y}$$

Donner l'exemple de $f(x, y) = x^2 + y^2$

Changement de variable $u = R \cos \varphi$ et $v = R \sin \varphi$

II- DIFFERENTIELLES

a) cas d'une fonction d'une seule variable

Soit $f : x \rightarrow y = f(x)$, Si f admet une dérivée continue et pour $\varepsilon \rightarrow 0$ quand $h \rightarrow 0$, au voisinage de x_0 ,

on dit que f admet une différentielle au point $M(x_0)$ si on peut écrire :

$$f(x_0 + h) - f(x_0) = A.h + h \varepsilon(x_0, h)$$

b) Définition : la fonction qui à $h \mapsto A.h$ s'appelle la différentielle de f au point x_0 et on note :

$$df_{(x_0)} : h \longmapsto df_{(x_0)}(h) = A(x_0) h$$

Supposons que la fonction df existe pour tout x_0 appartenant à un intervalle « I », on peut alors parler de :

$$df_{(x)}(h) = A(x) h \text{ avec } h = \Delta x$$

Théorème : La différentielle d'une fonction est égale au produit de la dérivée par l'accroissement de l'argument :

$$df = f'(x). \Delta x \Rightarrow A = f'(x)$$

Remarque : Si $f(x) = x \Rightarrow df \equiv dx = 1.\Delta x \Rightarrow dx = \Delta x$

D'où : $df = f'(x) dx$

Concrètement : si $h \rightarrow 0$, df représente la variation, en première approximation, de $f(x)$ lorsque x varie de dx .

b) Cas de plusieurs variables ,différentielle totale.

Soit la fonction $f(x, y, z)$. De combien varie $f(x, y, z)$ lorsqu'on passe du point (x, y, z) au point infiniment voisin $(x+dx, y+dy, z+dz)$?

Par définition on appelle la différentielle de f l'expression df :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)dz$$

df est appelée différentielle totale de la fonction f : c'est une fonction de six variables x, y, z, dx, dy , et dz .

III- FORMES DIFFERENTIELLES

1) Cas de deux variables indépendantes :

la forme différentielle correspondante est une expression de la forme :

$$\delta w = A(x,y) dx + B(x,y) dy ,$$

avec A et B sont des fonctions quelconques.

Exemple :

Le travail élémentaire d'une force $\vec{F} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$ dont le point d'application se déplace de $\vec{dl} \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix}$:

$$\delta W = F_x(x,y,z)dx + F_y(x,y,z)dy + F_z(x,y,z) dz$$

Théorème :

$$\delta w = A(x,y)dx + B(x,y)dy = 0 \Leftrightarrow A=0 \text{ et } B=0 \text{ et ceci quelque soit } dx \text{ et } dy.$$

3) Intégrale d'une forme différentielle

Soit la forme différentielle

$\delta w = A dx + B dy$. Attention cette expression n'est pas forcément la différentielle d'une fonction :

On veut maintenant calculer :

$$\begin{aligned} \int_i^j \delta w &= \int_i^j [A(x,y) dx + B(x,y) dy] \\ &= \int_i^j A(x,y) dx + \int_i^j B(x,y) dy \end{aligned}$$

Quand est ce que est possible ?

Réponse : si x et y varient en même temps et de façon indépendante alors il est

impossible de calculer cette intégrale $\int_i^j \delta W$.

Si on arrive à établir une relation entre y et x soit $y(x)$ avec (γ) étant la courbe ou le « chemin » représentant $y(x)$ entre i et j alors l'intégrale s'écrit : $\int_{(\gamma)} \delta W$. C'est une intégrale curviligne.

N.B : si $i = j$ cas où la courbe (γ) est fermée alors on note :

$$\int_{\gamma} \delta W \equiv \oint_{\gamma} \delta W$$

Exemple : Le travail d'une force $\vec{F} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$

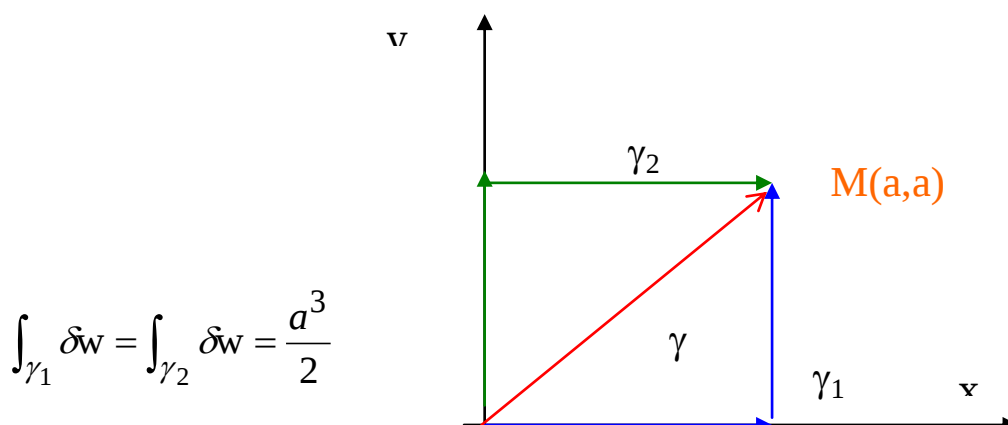
qui déplace son point d'application de $\vec{dl} \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix}$ le long d'un « chemin » (γ)

$$\delta W = F_x dx + F_y dy + F_z dz$$

$$\begin{aligned} W &= \int_{\gamma} \delta W \\ &= \int (F_x dx + F_y dy + F_z dz) \end{aligned}$$

Exercice : soit la forme différentielle $\delta w = xydx + xydy$.

On se propose de calculer son intégrale sur des chemins différents.



$$\int_{\gamma_1} \delta W = \int_{\gamma_2} \delta W = \frac{a^3}{2}$$

$$\int_{\gamma} \delta w = 2 \cdot \frac{a^3}{3}$$

Constat : ($\gamma_1' = -\gamma_1$)

$$\int_{\gamma_2} \delta w + \int_{\gamma_1'} \delta w = 0$$

Mais

$$\int_{\gamma} \delta w + \int_{\gamma_1'} \delta w = \frac{a^3}{6} \neq 0$$

Remarques et conclusions :

- 1) $\int_{\gamma} \delta w$ dépend du chemin (γ) suivi.
- 2) $\oint_{\gamma} \delta w$ n'est pas forcément nulle.

Cas particulier :

Soit la forme différentielle
 $\delta w = A(x,y)dx + B(x,y)dy$.

Si $A(x,y)$ et $B(x,y)$ sont tels qu'il existe une fonction f dont les dérivées partielles sont précisément :

$$\begin{cases} A(x,y) = \frac{\partial f}{\partial x} \\ \text{et } B(x,y) = \frac{\partial f}{\partial y} \end{cases} \quad \text{alors} \quad \delta w = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)dy = df$$

Dans ce cas :

$$\int_{\gamma} \delta w = \int_i^j df = f(j) - f(i) = \Delta f$$

Le résultat ne dépendant donc que de j et i et Non du chemin (γ).

4) Différentielle totale exacte

Théorème :

Soit la forme différentielle

$$\delta w = A(x,y)dx + B(x,y)dy$$

Supposons que $A(x,y)$ et $B(x,y)$ sont des fonction continues et à dérivées partielles continues. Une condition nécessaire et suffisante pour que δw soit une différentielle totale exacte est que l'on a :

$$\frac{\partial A}{\partial y}(x, y) = \frac{\partial B}{\partial x}(x, y)$$

Exemple : $\delta w = x.dy + y.dx = d(xy)$

$$\int_i^j \delta w = \int_i^j d(xy) = x_j \cdot y_j - x_i \cdot y_i$$

Remarque :

Si $\delta w = df$ et si on ne connaît pas la fonction f , on doit choisir pour calculer

$\int_i^j \delta w$ un chemin (γ) **convenable** (pas forcément le plus simple); le résultat étant indépendant du chemin (γ) suivi. Si le chemin (γ) est fermé :

$$i = j \Rightarrow \oint \delta w = \oint df = 0$$

Identités analytiques :

Considérons la fonction $f(x, y, z) = 0$ qui représente une surface. Si on fixe z on obtient une fonction $f(x, y) = 0$.

De plus :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)dz = 0$$

mais avec $dz = 0$

Ce qui permet d'écrire :

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = - \frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial y}} \quad (a)$$

On a de même :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = - \frac{\frac{\partial f}{\partial y}}{\frac{\partial f}{\partial x}} \quad (b)$$

On multipliant membre à membre ces deux égalité (a) et (b) on obtient :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = +1 \quad (c)$$

On peut également calculer :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = - \frac{\frac{\partial f}{\partial z}}{\frac{\partial f}{\partial y}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = - \frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial z}}$$

Constatons enfin que l'on a :

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \\ &- \frac{\frac{\partial f}{\partial y}}{\frac{\partial f}{\partial x}} \cdot \frac{\frac{\partial f}{\partial z}}{\frac{\partial f}{\partial y}} \cdot \frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial z}} = -1 \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Chapitre I :

Introduction à la thermodynamique

La thermodynamique correspond à l'étude de la dynamique des systèmes **thermomécaniques**, c'est à dire à l'étude d'un **système** au cours de son **évolution** en fonction des échanges d'énergies mécaniques (**travail**) et thermiques (**chaleur**) avec le **milieu extérieur** au **système**.

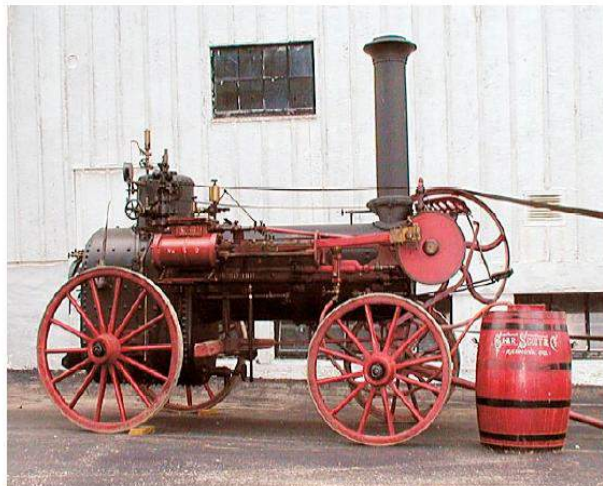
1- Historique

La thermodynamique est une branche récente de la physique puisqu'elle s'est développée au début du XIX^{ème} siècle. Ce développement a été lié à la mise au point et à l'amélioration des machines à vapeur avec l'ingénieur écossais **James Watt** (1736-1819).

10

Thermodynamique

v6



1

Chaleur

Historiquement, on a considéré longtemps la "**chaleur**"

2- Buts et principes de la Thermo-dynamique

Rappel :

Un système thermodynamique est un corps ou ensemble de corps délimité par une frontière matérielle ou fictive qui le sépare du milieu extérieur.

Les échanges d'énergie se font au travers de cette frontière (surface délimitant le système).

Un système thermodynamique est un système macroscopique, ie composé d'un grand nombre d'objets microscopiques, des parti-cules (atomes ou molécules).

Comme exemples :

L'atmosphère, les océans, le corps humain, une distillerie, une chaudière, une machine frigorifique, un moteur de combustion, une turbine...

La thermodynamique cherche donc à décrire les échanges de chaleur et de travail entre systèmes.

Elle se base sur 3 principes qui expriment:

I- La conservation de l'énergie : (l'énergie ne se perd pas, elle se transforme)

II- L'impossibilité de transformer toute la "chaleur" d'un réservoir en travail (perte d'énergie)

L'évolution d'un système est dans le sens ordre → désordre (maximisation d'entropie).

III- Plus un corps est froid, plus il est difficile à refroidir.

Système fermé et ouvert

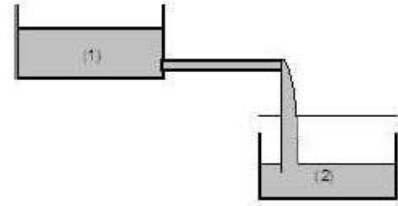
Un système est dit fermé si son enveloppe interdit tout transfert ou échange de matière

avec l'extérieur. La masse de ce système restera donc constante (pour des systèmes non réactifs). Les échanges d'énergie avec l'extérieur sont toutefois possibles.

Exemple



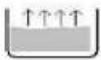
Azote liquide dans un récipient fermé
deux bassins



écoulement d'eau : l'ensemble des
est fermé

Un système ouvert échange de la matière avec le milieu extérieur

Exemple



Gaz dans un récipient ouvert : peut subir une évaporation



Fusée dont le combustible brûle

3- Notions de chaleur et de température

Les notions de chaleur et de température sont les plus fondamentales de la thermodynamique. On peut définir la thermodynamique comme **la science de tous les phénomènes qui dépendent de la température et de ses changements.**

Chaleur et température

Chacun de nous a une connaissance intuitive et subjective de la notion de température.

Un corps est chaud ou froid, selon que sa température est plus ou moins élevée. Mais une définition précise est plus difficile.

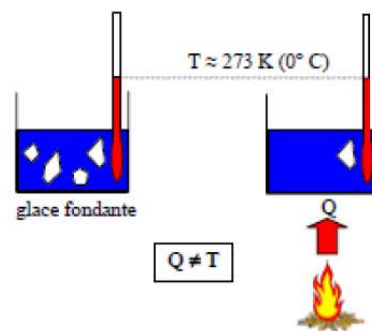
L'un des grands succès de la thermodynamique classique au XIX^e siècle, est d'avoir donné une définition de la température absolue d'un corps, qui a mené à la

création de l'échelle [kelvin](#). Celle-ci donne la température minimale pour *tous les corps* : zéro [kelvin](#), soit :

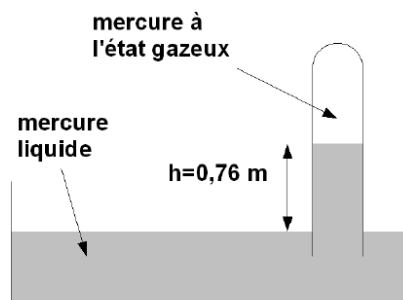
-273,15°C, il s'agit du [zéro absolu](#).

La chaleur est plus difficile à définir. La thermodynamique définit la chaleur comme un transfert d'énergie désordonnée d'un système avec le milieu extérieur. En effet l'[énergie thermique](#) correspond à l'[énergie cinétique](#) de molécules se déplaçant et subissant des chocs de manière aléatoire. L'énergie transférée est dite désordonnée au niveau microscopique, par opposition au transfert d'énergie ordonnée au niveau macroscopique réalisé par le biais d'un [travail](#).

Exemple : Sur cette figure, la chaleur Q apportée par le chalumeau a simplement fait fondre la glace sans changer la température du bain (un mélange eau liquide - glace est toujours $\mu T = 0^\circ\text{C}$, quelle que soit la quantité de glace) : une chaleur n'échauffe pas nécessairement un corps qui la reçoit.



La Pression : fut introduite par Torricelli vers les 1608.



L'Italien *Evangelista Torricelli* (1608-1647) fut le premier à mettre en évidence la notion de pression (atmosphérique) sur une idée de *Galilée* dont il était l'ancien étudiant et l'assistant : il renversa sur une cuve de mercure un tube de verre de 1,3 m de long rempli aussi de mercure (Fig.3.13). Il constata que le niveau de mercure descendit dans le tube mais s'arrêta à un niveau situé à 0,76 m au-dessus du niveau de mercure de la cuve. Cette hauteur varie avec les conditions climatiques... Une hauteur de 0,76 m correspondait ainsi à 1 bar

4- VARIABLES THERMODYNAMIQUES

Décrire l'état d'un système macroscopique, c'est définir le nombre suffisant de paramètres mesurables pour rendre compte de façon unique et minimale ce macro-état donné.

On remplace ainsi les coordonnées des N particules microscopiques du système macroscopique par un nombre beaucoup plus faible de paramètres dits variables d'état. La température, la pression, le volume sont les variables d'état les plus couramment nécessaires.

La pression P , le volume V et la température T .

c/c : Le choix des variables thermodynamiques est dicté par la commodité, la précision de mesure ou la facilité de représentation.

La relation entre P, V et T est l'équation d'état du fluide.

Variables extensives et intensives.

Certaines variables d'états ont des valeurs qui ne dépendent pas de la masse (la quantité de matière) du système, on les appelle variables intensives.

Exemple : la masse volumique, la pression, la force, la concentration, la température sont intensives

D'autres, au contraire leur valeur dépendent de la masse (la quantité de matière) du système, on les qualifie de variables extensives.

Exemple : le volume, la masse, le nombre de moles sont extensifs.

Les variables extensibles s'ajoutent : exemple :

Le volume d'une mole de gaz est V celui de n moles est $V'=nV$

Un moyen de reconnaître le caractère intensif ou extensif des variables consiste à "diviser" le système.

grandeur intensive	grandeurs extensives	produit (travail ou chaleur)
force F	longueur l	$F.l$
moment M	angle θ	$M.\theta$
pression P	volume V	$P.V$
tension superficielle τ	surface S	$\tau.S$
température T	entropie S	$T.S$
potentiel de gravité gz	masse m	mgz
potentiel électrique U_e	quantité d'électricité q	$q.U_e$

Equilibre thermodynamique

Un système est en équilibre thermodynamique à l'échelle macroscopique lorsqu'il n'existe

plus de variation des paramètres d'état et lorsqu'il n'existe aucun transfert de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur. Ainsi l'équilibre thermodynamique équivaut aux deux conditions :

équilibre mécanique : les résultantes des forces exercées sur les parties mobiles du système sont nulles.

équilibre thermique : la température de chaque partie du système est uniforme

CHAPITRE II

EQUATION D'ETAT -TRANSFORMATIONS

I- RAPPELS DES NOTIONS DE MECANIQUE ET DE CHALEUR.

1- Travail et énergie mécanique.

a) Par définition : Energie signifie capacité de travail . Le travail est défini en mécanique comme une grandeur scalaire, c'est le produit scalaire de la force par le déplacement effectué par son point d'application.

$$\delta W = \vec{F} d\vec{l} \Rightarrow W_A^B = \int_A^B \vec{F} d\vec{l}$$

. $W > 0$ si le déplacement est dans la même sens que la force (travail moteur)

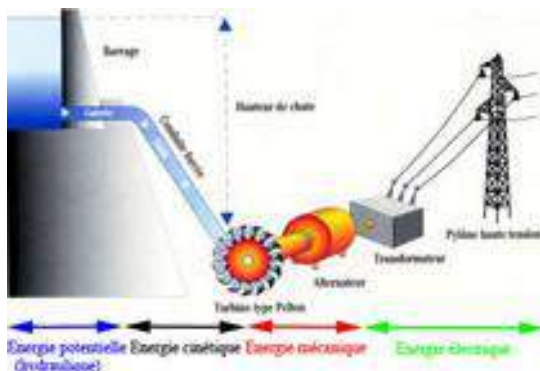
. $W < 0$ si le déplacement se fait en sens contraire de la force (travail résistant)

. Un système mécanique susceptible de fournir du travail contient de la capacité du travail ou du travail en réserve, il contient de l'énergie.

Si cette énergie est due à la position des éléments d'un corps dans l'espace, on parle alors d'énergie potentielle.

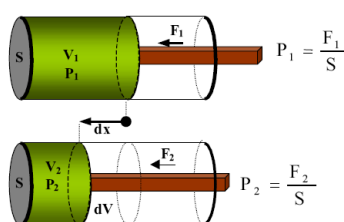
Exemples :

i) Un lac de barrage rempli d'eau : si (h) est la hauteur de chute et Mg le poids de la quantité d'eau tombante, l'énergie potentielle est :



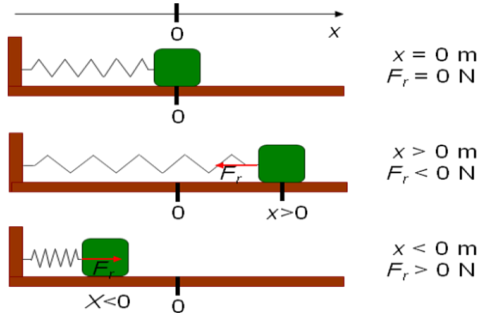
$$E_p = W = Mg \cdot h$$

j) La détente d'un gaz (air comprimé) nous fournit également de l'énergie sous forme de travail.



$$W_{12} = \int_1^2 dW = \int_{x_1}^{x_2} \vec{F} \cdot d\vec{x} = \int_{x_1}^{x_2} P_{ext} S \vec{n} \cdot d\vec{x} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

Où $\vec{n}$ est le vecteur normal à la surface S sur laquelle s'applique la force F . $\vec{n}$ est dirigé vers les x négatifs.



$$dW = - F_r dx$$

b) Conservation de l'énergie mécanique : C'est une grande loi qui gouverne la mécanique.

Enoncé : Dans les phénomènes purement mécaniques, l'énergie mécanique se conserve.

Considérons le cas d'un point matériel soumis à une force $\vec{F}$ et se déplaçant de $d\vec{l}$

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l}$$

En utilisant le Principe Fondamental de la Dynamique (PFD), ce travail s'écrit :

$$\delta W = m \frac{d\vec{V}}{dt} \cdot d\vec{l} = m d\vec{V} \cdot \vec{V} = d\left(\frac{1}{2} m V^2\right)$$

d'où :

$$W_{v_i}^{v_f} = \frac{1}{2} \cdot m V_f^2 - \frac{1}{2} m V_i^2$$

Cette équation montre qu'il y a transformation du travail en énergie cinétique !

Ceci est-il toujours vrai ? Autrement dit, existe-t-il des phénomènes purement mécaniques ?

En réalité il n'y en a pas !!

on peut citer l'exemple de la chute des corps dans le vide.

Par contre la chute des corps dans l'air n'est pas un phénomène purement mécanique. Il donne lieu à la production de « chaleur » par frottement (résistance de l'air)

Conclusion :

Toute production de chaleur correspond à une diminution d'énergie mécanique.
Réciproquement toute création de travail entraîne la disparition (la consommation) d'une certaine quantité de « chaleur »

2- Notions de chaleur

L'étude des phénomènes calorifiques a conduit à distinguer deux notions : la température (T) et la chaleur ou plus précisément, quantité de chaleur (Q).

Grâce au toucher, un corps nous paraît froid, tiède, ou chaud.

Prenons l'exemple de l'eau. On sait qu'elle existe sous trois états de la matière : solide, liquide et gazeux. Ainsi chacun de ces états sera caractérisé par une température telle que :

solide	liquide	gazeux
(glace)	(eau)	(vapeur)
T_1	T_2	T_3

$T_1 < T_2 < T_3$

Conclusion :

Le changement dans l'état physique des corps est accompagné d'une variation de la température. Ainsi « la chaleur » est une forme d'énergie qui conduit soit à une variation de température soit à un changement de phase.

II- ETAT D'EQUILIBRE D'UN SYSTEME

a) Définition d'un système : C'est un corps ou un ensemble de corps de masse déterminée, délimité dans l'espace. On appelle milieu extérieur tout ce qui n'est pas le système. La frontière entre le système et le milieu extérieur peut être matérielle ou imaginaire.

b) Etat d'équilibre : D'une manière générale on distingue trois sortes d'équilibres : (les trois cas sont susceptibles de produire de la chaleur et donc changer la température)

i) Equilibre mécanique (voir cours de mécanique).

ii) Equilibre chimique : Pas de réaction chimique à l'intérieur du système et pas de transfert de matière d'une partie du système vers une autre.

iii) Equilibre thermique : Pas de gradient de température à l'intérieur du système et la température du système est la même que celle du milieu extérieur.

Quand ces trois types d'équilibre sont réalisés, le système est dit en équilibre thermodynamique.

c) Paramètres définissant l'état d'équilibre d'un système : Variable macroscopiques.

On appelle **variables macroscopiques** les grandeurs caractérisant l'état d'un système à l'équilibre thermodynamique.

Exemple : Si le système est un fluide de masse et de nature données, son état d'équilibre sera caractérisé par trois variables macroscopiques :

- sa pression (P)
- son volume (V)
- et sa température (T)

Les variables d'état d'un système ne sont connues que lorsque le système est en équilibre thermodynamique.

Remarque :

Ces variables n'ont de **sens** que si le système contient un grand nombre de **particules**. Elles constituent donc **une moyenne**, c'est pourquoi on les appelle **variables macroscopiques**.

3-Equation d'état.

a) L'expérience montre que les variables d'état sont dépendantes entre elles = Il existe une relation entre elles.

Dans le cas d'un fluide de masse et de nature données. Il existe **une relation** entre P, V et T : $f(P,V,T)=0$

Une fonction d'état est une fonction dont les paramètres sont des variables d'état. La valeur d'une fonction d'état ne dépend donc que de l'état macroscopique du système.

On appelle surface caractéristique le lieu des points représentant $f(P,V,T)=0$

b)Exemple d'équation d'état : Cas du **gaz parfait**

gaz parfait, définition :

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique permettant de d'écrire le comportement des gaz réels à basse pression. Ce modèle a été développé au XIXe siècle en constatant que tous les gaz tendent vers ce même comportement à pression suffisamment basse, quelle que soit la nature chimique du gaz.

Hypothèses :

- 1- les particules constituant le gaz sont assimilables à des points matériels (volume négligeable devant le volume moyen qu'elles occupent du fait de leur déplacement). Aucune force ne s'exerce sur elles, sauf au cours d'une collision. Les chocs sont considérés comme élastiques.
- 2- les molécules ont une taille négligeable par rapport à la distance intermoléculaire moyenne. Elles n'interagissent donc pas entre elles en-dehors des chocs.

3- la répartition spatiale de ces molécules est homogène et la distribution des vitesses est isotrope

Remarque :

Un gaz réel peut être assimilé à un gaz parfait si l'une des conditions suivantes est satisfaite :

$$\left\{ \begin{array}{l} P \rightarrow 0 \\ \text{ou} \\ V \rightarrow \infty \end{array} \right.$$

Dans ces conditions l'équation d'état s'écrit pour une mole de gaz :

$$PV = RT$$

R étant la constante des gaz parfaits, sa valeur numérique est :

$$R = 8.32 \text{ J/K.mole.}$$

Pour « n » moles de masse « m » d'un gaz de masse molaire « M » avec

$$m = n.M,$$

on a : $PV = n.RT$

$$= (m/M).RT$$

Loi de Boyle-Mariotte.

Si n et T sont constants

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

(Edme Mariotte, 1620 - 1684).

L'énergie cinétique d'une mole de gaz parfait $E_c = 1/2 m v^2$

On peut alors introduire une moyenne de l'énergie totale de gaz de n particules

$$E_t = n E_c = n 1/2 m v^2$$

Cette énergie totale est elle-même dépendante de la température selon l'équation

$$E_t = U = n 1/2 KT \quad (U = n 3/2 KT \text{ pour un mouvement à trois dimension})$$

K est la constante de Boltzman, $K = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Pour une molécule diatomique on écrira $U = 5/2 KT$

c) Variables macroscopiques indépendantes :

Ce sont les variables d'état nécessaires à définir un état d'équilibre d'un système.

Dans ce sens il existe une règle dite règle de la variance de GIBBS .

$$\nu = C + 2 - \phi$$

où :

ν est le nombre de variables indépendantes

C le nombre de constituants du système

ϕ le nombre de phase du système (solide, liquide ou vapeur)

Exemple : cas d'un corps pur à l'état gazeux (l'oxygène par exemple).

$$\left. \begin{array}{l} - \text{corps pur} \quad \Rightarrow C = 1 \\ - \text{phase gazeuse} \Rightarrow \varphi = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \nu = 2$$

Pour définir l'équilibre d'un tel système on n'a besoin que de deux variables d'état : soit (P, V) , soit (P, T) , soit (V, T) au choix.

d) Représentation plane.

$$f(P, V, T) = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} P = P(V, T) \\ V = V(P, T) \\ T = T(P, V) \end{cases}$$

On peut toutefois, s'intéresser à la dépendance d'une variable avec l'autre en fixant la troisième.

Prenons le cas du gaz parfait : $f(P, V, T) = 0 \Leftrightarrow PV = nRT$

*En fixant T par exemple, : si $T = T_1$, on a $P = \frac{n R T_1}{V} = \frac{\alpha_1}{V}$

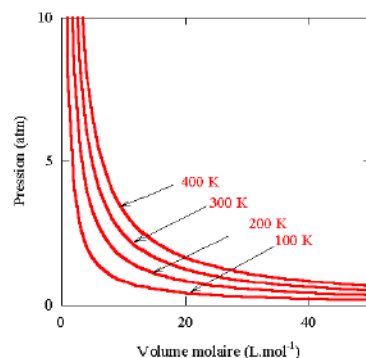
De même si $T = T_2$, on a $P = \frac{\alpha_2}{V}$

et $T = T_3$, on a $P = \frac{\alpha_3}{V}$,

La fonction $P = P(V)$ est une hyperbole.

on obtient ainsi un réseau d'hyperboles à des T constantes qu'on appelle aussi réseau d'isothermes.

isothermes d'un gaz parfaits :



Diagrammes du gaz réel

Si on trace expérimentalement les isothermes des gaz réels dans un diagramme (P, V) , on obtient la Figure ci dessous: les allures de ces isothermes sont très différentes de celles du gaz parfait.

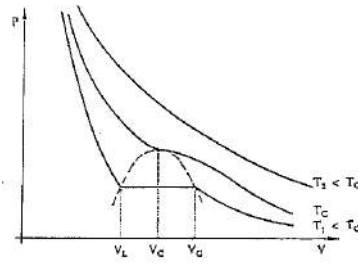


Fig.: Isothermes d'un fluide réel.

*Si on fixe la pression P on obtient un réseau d'isobares :

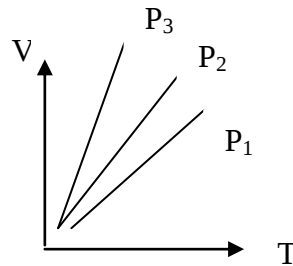
$$PV = nRT \Rightarrow V = \left(\frac{nR}{P} \right) T$$

avec $\left(\frac{nR}{P} \right) = \text{constante}$

$$\text{Pour } P = P_1 \Rightarrow V = \left(\frac{nR}{P_1} \right) \cdot T$$

$$\text{Pour } P = P_2 \Rightarrow V = \left(\frac{nR}{P_2} \right) \cdot T$$

$$\text{Pour } P = P_3 \Rightarrow V = \left(\frac{nR}{P_3} \right) \cdot T$$



*Si on fixe par contre le volume on obtient alors un réseau d'isochores.

$$\text{Pour } V = V_1 \Rightarrow P = \left(\frac{nR}{V_1} \right) \cdot T$$

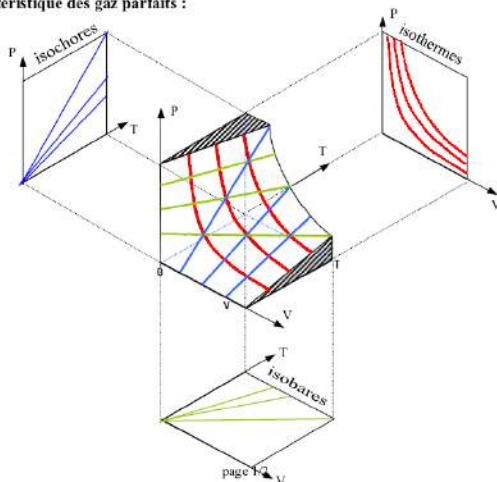
$$V = V_2 \Rightarrow P = \left(\frac{nR}{V_2} \right) \cdot T$$

Ce sont également dans des droites croissantes

Remarque : Ces différents réseaux se déduisent les uns des autres.

Illustration :

surface caractéristique des gaz parfaits :



III - Transformation d'un système.

1-Définition : Un système **subit une transformation** lorsqu'il passe d'un état **d'équilibre initial** à un état **d'équilibre final**. On dit que le système évolue de l'état initial jusqu'à l'état final.

2-Transformation infinitésimale :

Une transformation sera dite infinitésimale si on passe de l'état A à l'état A' tel que : A(P,V,T) état **d'équilibre initial** avec $f(P,V,T) = 0$ et A'(P+dP,V+dV, T+dT) état **d'équilibre final** avec $f(P+dP,V+dV, T+dT)=0$ ce qui entraîne que :

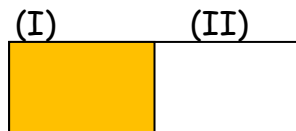
$$\Rightarrow df = f'_p \cdot dP + f'_v \cdot dV + f'_T dT = 0$$

dP,dV,dT sont des infiniment petits d'ordre 1.(section 1)

3- Transformations irréversibles et réversibles

*** Transformation irréversible :**

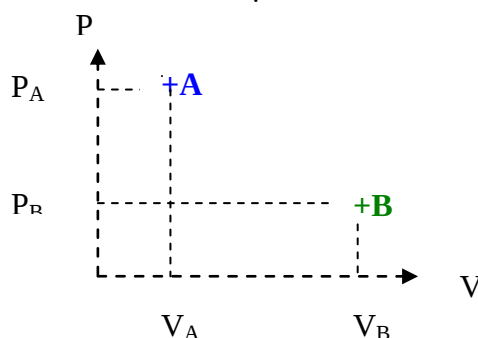
Considérons l'exemple suivant : il s'agit d'un cylindre constitué de deux compartiments (I) et (II) de volumes identiques. Le compartiment (I) contient un gaz dont l'état d'équilibre thermodynamique est caractérisé par les variables d'état P_A, V_A , et T_A (état A). le compartiment (II) est vide. Les deux compartiments sont séparés par une membrane.



On pratique un trou dans la membrane, spontanément le gaz se détend pour occuper la totalité du volume du cylindre. Il y a un mouvement d'ensemble des particules du compartiment (I) vers le compartiment (II). Lorsque l'écoulement du gaz du compartiment (I) vers (II) aura cessé, le gaz atteint un nouvel état d'équilibre caractérisé par de nouvelles variables d'état P_B, V_B et T_B (état B).



Remarque : Dans le plan (P,V) on peut représenter **les points A et B car ces deux états sont des états d'équilibres**. Cependant on ne peut représenter les états intermédiaires entre A et B car ils ne sont pas des états d'équilibres.



Conséquence :

Il n'est pas possible de représenter la transformation

$A \rightarrow B$ par une courbe dans le plan (P, V) . Il s'agit d'une transformation irréversible.

Physiquement : le gaz ne peut revenir **spontanément** à son état initial $A(P_A, V_A, T_A)$. C'est le cas de toute transformation **spontanée** (= réelle).

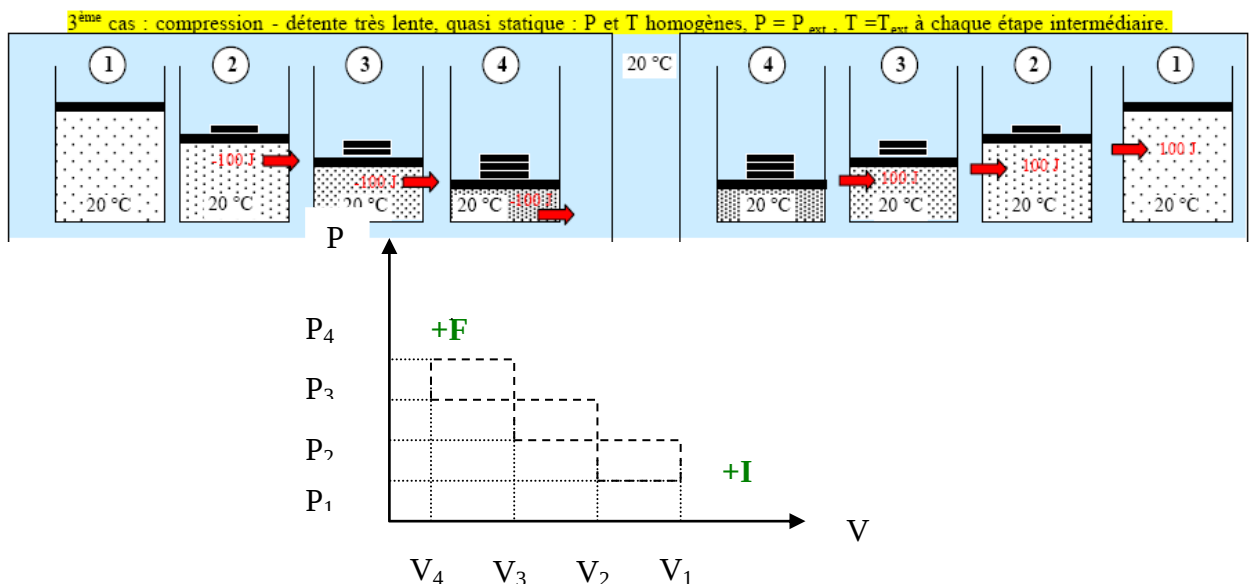
*** Transformation quasi-statique :**

→ Dans cet exemple on a 2 états d'équilibres intermédiaires.

Soit un système thermodynamique subissant une transformation

$I \rightarrow F$.

Imaginons que la transformation $A \rightarrow B$ soit formée d'une suite d'états d'équilibres très proches les uns des autres (on pose l'un après l'autre des grains de sable,).



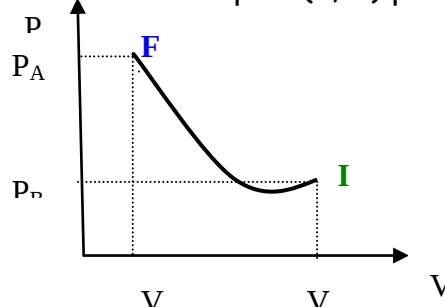
Dans le plan (P, V) cette transformation sera représentée par une suite de points. Lorsque ces états d'équilibre sont très proches le système n'est jamais éloigné d'un état d'équilibre ; la transformation est dite quasi-statique.

Remarque : pour qu'une transformation soit **quasi-statistique** il faut qu'elle soit **lente** !

*** Transformation réversible :**

Si les différents états d'équilibre intermédiaires de la transformation quasi-statique **sont infiniment proches les uns des autres**, la suite d'états d'équilibre devient continue, de sorte que la transformation

$A \rightarrow B$ peut être représentée dans le plan (P, V) par une courbe.



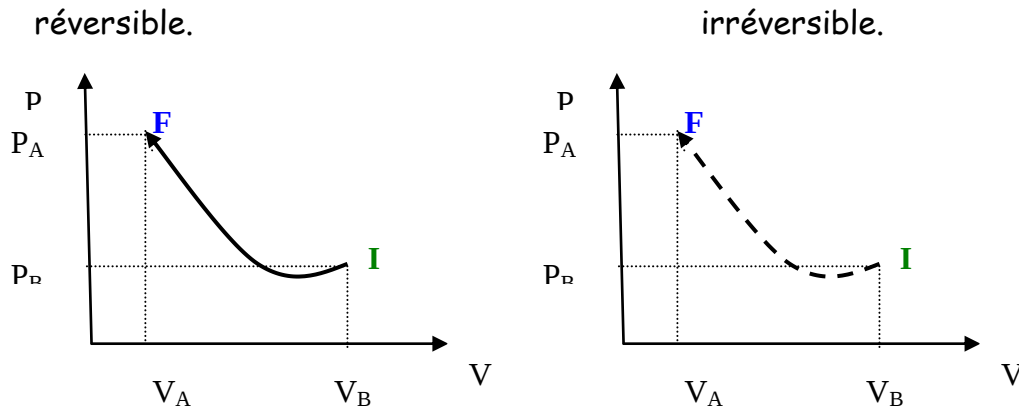
Il est donc possible, par une évolution en sens inverse des variables d'états, de revenir de

$B \rightarrow A$ en passant rigoureusement par les mêmes états intermédiaires : la transformation est dite alors **réversible**.

Remarque : En toute rigueur, une **transformation réversible n'existe pas**, (elle est **idéale**), on considère comme **réversible une transformation très lente**.

Souvent on traite une transformation quasi statique comme étant réversible : **quasi statique = réversible**.

- Différentes représentations des transformations réversibles et irréversibles.



4-Travail des forces de pression, énergie mécanique.

Considérons l'exemple d'un cylindre contenant du gaz et fermé par un piston qui peut coulisser sans frottement. Sous l'action de la force $\vec{F}$, le piston va se déplacer de la quantité $d\vec{l}$.

L'expression du travail correspondant à ce déplacement est:

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l}$$

Si S est la section du piston alors δW peut s'écrire :

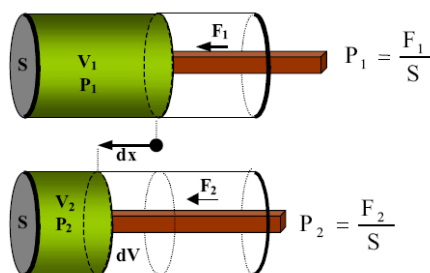
$$\delta W = \frac{F}{S} \cdot (S \cdot dl) = P \cdot dV$$

N.B : La pression est définie comme la force par unité de surface, soit

$$P = F/S. (P > 0)$$

***Démonstration :**

Attention ! dans un état d'équilibre $\Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{syst}}$



Si la transformation se fait à $P = \text{cste}$ (cas où on pose une masse $M = x \text{ kg}$).

$$W_1^2 = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \cdot (V_2 - V_1)$$

*Convention de signe

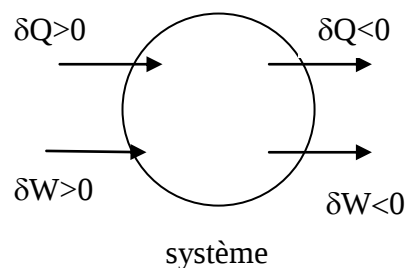
Considérons un système thermodynamique donné. Il peut échanger avec le milieu extérieur de l'énergie sous différentes formes, par exemple soit sous forme :

- de travail mécanique : δW

- de chaleur : δQ

Il peut en recevoir comme il peut en céder :

δW et δQ sont comptées positivement si elles sont reçues par le système. δW et δQ sont comptées négativement si elles sont cédées par le système.



*Conséquence

Tenant compte de cette convention, le travail des forces de pression établi précédemment s'écrit :

$$\delta W = - P_{\text{ext}} . dV$$

En effet, le système a reçu du travail et $dV < 0$, d'où la nécessité d' signe moins(-).

Remarque :

Cette relation reste valable pour un système quelconque.

5-Expressions des formes différentielles : δW et δQ

On sait que $\delta W = - P_{\text{ext}} . dV$

Et sachant que : $F(P, V, T) = 0 \Leftrightarrow \begin{cases} P = P(V, T) \\ V = V(P, T) \\ T = T(P, V) \end{cases}$

Selon le choix des variables indépendantes, δW aura une forme différente. En effet :

Si on choisit le couple,

$$(T, V) \quad \text{alors} \quad \delta W = 0 dT - P dV \quad (1)$$

$$(P, V) \quad \rightarrow \quad \delta W = 0 dP - P dV \quad (2)$$

$$(P, T) \quad \rightarrow \quad \delta W = A dP + B dT \quad (3)$$

Or avec le choix du couple de variables indépendantes (P, T) on a $V=V(P,T)$. On peut écrire donc:

$$\delta W = -P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T .dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P .dT \right]$$

$$- P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T .dP - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P .dT$$

L'identification de cette relation avec (3) permet de déterminer les expressions des coefficients A et B :

a) Propriété du travail élémentaire, δW

En général δW n'est pas une d.f.e par conséquent le travail effectué pour passer d'un état d'équilibre initial (1) à un état d'équilibre final (2) dépendra du chemin suivi.

$$W_{(1)}^{(2)} = \int_{(1)}^{(2)} \delta w, \text{ dépend du chemin } (\gamma)$$

b) Exemples de transformations finies.

i) Transformation correspondant à une détente d'un gaz dans le vide

$$\delta W = -P_{\text{ext}} .dV \quad \text{or dans le vide} \quad P_{\text{ext}} = P_{\text{vide}} = 0$$

$$\Rightarrow \delta W = 0 \Rightarrow W = \int_1^2 \delta w = 0$$

j) Détente d'un gaz dans l'atmosphère

$$\delta W = -P_{\text{ext}} .dV \quad \text{avec} \quad P_{\text{ext}} = P_{\text{atmo}} = \text{cste}$$

$$\Rightarrow W_1^2 = \int_1^2 \delta w = \int_1^2 -P_{\text{atm}} .dV$$

$$-P_{\text{atm}} \int_1^2 dV = -P_{\text{atm}} (V_2 - V_1)$$

$$\text{comme } V_2 > V_1 \Rightarrow W < 0$$

k) Transformation finie réversible.

Rappel : **réversible** = succession d'états d'équilibres.

L'équilibre mécanique exige que : $P_{\text{ext}} = P_{\text{syst}} = P$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} .dV = -P dV$$

Dans ce cas il faut connaître la relation existante entre P, V et T, autrement dit, il faut connaître son équation d'état $f(P,V,T)=0$.

- Cas du gaz parfait :

$$f(P, V, T) = 0 \Leftrightarrow P \cdot V = n R T$$

$$\Rightarrow P = n R \frac{T}{V} \Rightarrow \delta W = - n R T \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow W_1^2 = \int_1^2 \delta W = - n R \int_1^2 T \frac{dV}{V}$$

A ce niveau il va falloir préciser le type de transformation :

-Supposons que la transformation se fait à $T=\text{cste}$, transformation **isotherme**.

$$W_{\text{rev}} = - n R T \int_1^2 \frac{dV}{V} \Rightarrow W_{\text{rev}} = n R T \text{Log} \frac{V_1}{V_2}$$

-Supposons que la transformation se fait à $P=\text{cste}$, transformation **isobare**.

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV = -P dV, \quad P = \text{cste} \Rightarrow P_{\text{syst}} = P_{\text{ext}} = P$$

$$\delta W = -P \cdot dV \Rightarrow W = \int_1^2 -P \cdot dV = -P (V_2 - V_1)$$

$$W_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1)$$

Comparons les résultats de j) détente d'un gaz dans l'atmosphère qui est une transformation irréversible et celui d'une transformation réversible isobare.

$$W_{\text{irrev}} = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) = W_{\text{rev}}$$

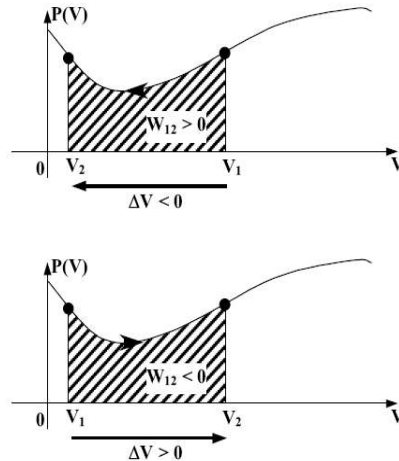
Dans ce cas particulier, on trouve le même travail par deux chemins différents. Ceci ne veut pas dire que δW est une d.t.e.

Il s'agit d'un cas particulier !!

Remarques :

- 1- P et V sont des coordonnées qu'on utilise souvent en thermodynamique. Elles sont appelées **coordonnées de Clapeyron**. Le plan (P,V) s'appelle **diagramme de Clapeyron**.

Signe de W_{12} :



2) Signe de travail W dans le diagramme de Clapeyron.

c) Autres formes du travail thermodynamique.

i) La traction $\vec{F}$ sur un fil métallique de longueur l entraîne une variation élémentaire $d\vec{l}$, tel que :

$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{l}$$

j) Charge d'un condensateur soumis à une d.d.p U_{ext} : $\delta W = U_{\text{ext}} \cdot dq$
 dq étant la charge électrique élémentaire.

j) Travail magnétique : un dipôle magnétique $\vec{dm}$ soumis à un champs magnétique extérieur $\vec{H}_{\text{ext}}$.

$$\delta W = \mu_0 \cdot \vec{H}_{\text{ext}} \cdot d\vec{m}$$

GENERALISATION : D'une manière générale, l'expression du travail s'écrit :

$$\delta W = I_{\text{ext}} \cdot dE$$

Avec :

- I_{ext} , variable intensive relative au milieu extérieur ou Force généralisée.
- E , variable extensive correspondante.

Remarque

Certaines transformations peuvent s'accompagner d'échange d'énergie sous formes diverses.

Exemple : la Charge d'un condensateur s'accompagnant d'une variation de volume, dans ce cas :

$$\delta W = U_{\text{ext}} \cdot dq - P_{\text{ext}} \cdot dV$$

6-Expression des formes différentielles : δQ

Soit un fluide dont l'état d'équilibre est décrit par les trois variables P, V, T tel que $f(P, V, T) = 0$, et supposons que ce fluide subit une transformation infinitésimale réversible faisant varier ses variables d'état de P à $P+dP$, V à $V+dV$ et T à $T+dT$. Selon le choix des variables indépendantes δQ peut s'écrire :

$$* \text{ Si } (T, V) \rightarrow \delta Q = c_v dT + \ell dV \quad (1)$$

$$* \text{ Si } (T, P) \rightarrow \delta Q = c_p dT + h dP \quad (2)$$

$$* \text{ Si } (P, V) \rightarrow \delta Q = \lambda dP + \mu dV \quad (3)$$

i) Commentaire

A volume constant : $dV=0$

$$(1) \Rightarrow \delta Q = c_v dT \Rightarrow c_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v$$

- c_v est la chaleur spécifique molaire à volume constant si δQ est décrite pour une mole.

— c_v est la chaleur spécifique massique à volume constant, si δQ est décrite pour l'unité de masse.

A pression constante : $dP=0$

$$(2) \Rightarrow \delta Q = c_p dT \Rightarrow c_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

- c_p est la chaleur spécifique molaire à pression constante si δQ est décrite pour une mole.

- c_p est la chaleur spécifique massique à pression constante si δQ est décrite pour l'unité de masse.

Expérimentalement on peut déterminer c_v et c_p , les autres coefficients s'en déduisent.

j) Calcul de λ et μ en fonction des coefficients calorimétriques c_p, c_v, ℓ et h :

λ et μ sont les coefficients calorimétriques de l'expression (3) de δQ . Dans ce cas les variables indépendantes sont P et V .

Pour ce faire il faut exprimer dT en fonction de P et V , soit :

$$T = T(P, V) \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

En utilisant la relation (1) il vient :

$$\delta Q = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \ell dV$$

$$\text{Soit :} \quad \delta Q = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP + \left[\ell + c_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \right] dV$$

$$\text{Après identification avec :} \quad \delta Q = \lambda dP + \mu dV$$

On tire :

$$\lambda = c_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \text{ et } \mu = \left[\ell + c_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \right]$$

Le même raisonnement avec le choix des variables (T, P) permet d'établir que :

$$\begin{cases} \mu = c_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \\ \lambda = \left[h + c_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \right] \end{cases}$$

Remarque :

1) c_V et c_P dépendent très peu de la pression, c'est sur tout la variation avec la température qui est importante : $c_P = c_P(T)$ et $c_V = c_V(T)$.

Pour les solides, on ne distingue pas entre c_P et c_V .

2) comme pour le travail W , Q dépend du chemin suivi pour une transformation finie $\Rightarrow \delta Q$ n'est pas une d.t.e !

7-Transformations particulières.

i) Transformation telle que : $\delta W = 0$ (δW travail mécanique)

$$\text{or } \delta W = -P_{\text{ext}}.dV = 0 \Rightarrow V = \text{cste} \Rightarrow W = \int \delta W = 0$$

*Une transformation qui ne met en jeu aucun travail mécanique ($\delta W=0$) est une transformation isochore.

j) Transformation telle que : ($\delta Q = 0$) $\Rightarrow Q = 0$ donc il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur.

* Les transformations telles que : $\delta Q = 0$ ($Q=0$) sont appelées transformations adiabatiques .

Pour réaliser de telles transformations il faut isoler le système de l'extérieur, par exemple, l'entourer d'une paroi « non »conductrice de la chaleur telle que le bois ou le liège. On parle alors de parois adiabatiques.

*Si la paroi permet l'échange de la chaleur entre le système et le milieu extérieur on l'appelle paroi diatherme ou paroi diathermane.

8-Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait.

Considérons une mole d'un gaz parfait telle que $PV=RT$ et soit la forme différentielle :

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV \quad (3)$$

$$\text{avec } \lambda = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v \quad \text{et} \quad \mu = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

Transformation adiabatique : $\delta Q = 0$

$$\Rightarrow c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP + c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0$$

$$\text{or } \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v = \frac{V}{R} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{P}{R} ; \quad \Rightarrow c_v \frac{V}{R} dP + c_p \frac{P}{R} dV = 0$$

Soit
$$\frac{c_p}{c_v} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

En posant $\frac{c_p}{c_v} = \gamma > 1$, avec γ une constante pour les gaz parfaits, il vient :

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \Rightarrow \text{Log } PV^\gamma = \text{cste} \Rightarrow P \cdot V^\gamma = \text{cste}$$

N.B : Dans le diagramme de Clapeyron (V, P) les adiabatiques sont représentés par des hyperboles : $P \cdot V^\gamma = \text{cste}$, soit : $P = \frac{\alpha}{V^\gamma}$

Remarque : **ici**

Si (P_0, V_0) caractérise un état d'équilibre initial connu, écrire que :

$P \cdot V^\gamma = P_0 \cdot V_0^\gamma = \text{cste}$, permet donc déterminer la constante.

* Autres expression des adiabatiques d'un G.P

- Considérons (V, T) comme variables indépendantes, on a : $P \cdot V^\gamma = \text{cste}$

$$P V = R T \Rightarrow P = \frac{R T}{V} \Rightarrow \frac{R T}{V} \cdot V^\gamma = \text{cste} \Rightarrow T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cste}$$

- Si (P, T) est le couple de variables indépendantes, on aura :

$$P \cdot V^\gamma = \text{cste}$$

$$P V = R T \Rightarrow V = \frac{R T}{P} \Rightarrow P \cdot \left(\frac{R T}{P} \right)^\gamma = \text{cste} \quad T^\gamma \cdot P^{1-\gamma} = \text{cste}$$

Remarque sur les transformations adiabatiques :

Si $Q = 0$ il n'y a pas de chaleur mise en jeu entre le système et le milieu extérieur mais ceci ne veut pas dire que $T = \text{cste}$, au contraire dans le cas général, la température T varie au cours d'une transformation adiabatique.

9-Transformation isotherme réversible d'un gaz parfait.

N.B : Transformation isotherme $\equiv$ transformation qui se fait à $T = \text{cste}$. Comme la température n'est définie que dans un état d'équilibre thermique $\rightarrow$ La transformation isotherme est constituée d'une succession d'états d'équilibre thermique, c'est donc une transformation quasi-statique ($\sim$ réversible).

Pour une mole d'un gaz parfait :

$P V = R T \rightarrow$ l'isotherme est représentée par une courbe intersection du plan $T = \text{cste}$ et de la surface caractéristique.

Remarques :

*Une **adiabatique réversible** est représentée par $P.V^\gamma = \text{cste}$

*Une **isotherme réversible** est représentée par $P.V = \text{cste}$

Dans les deux cas on a dans le plan (V, P) des hyperboles. Comment distinguer la courbe d'une adiabatique de celle d'une isotherme ?

La réponse nous est accessible en comparant les pentes des deux courbes en un point A qui leur est commun de coordonnées (V_0, P_0) par exemple.

En effet :

- Pour une adiabatique réversible,

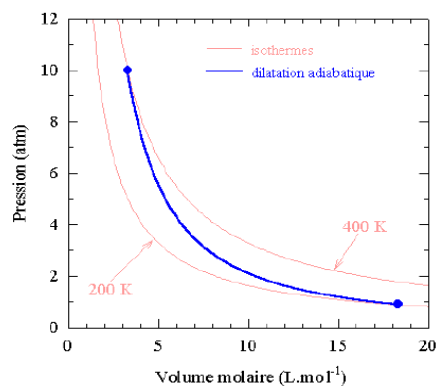
$$PV^\gamma = \text{cste} \Rightarrow P = \frac{1}{V^\gamma}$$

- Pour une isotherme réversible,

$$PV = \text{cste} \Rightarrow P = \frac{1}{V}$$

On remarque donc que les deux pentes sont négatives mais en valeur absolue celle de l'adiabatique est la plus forte.

La transformation adiabatique lie deux isothermes



CHAPITRE III

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I-INTRODUCTION

Lorsqu'un système est bien défini par rapport au milieu extérieur, (existence d'une frontière) il peut échanger avec ce dernier, différentes formes d'énergie:

- Soit de l'énergie sous forme de chaleur: Q
- Soit du « travail » autre que la chaleur : W

Remarque : W peut être par exemple mécanique, électrique ou magnétique.

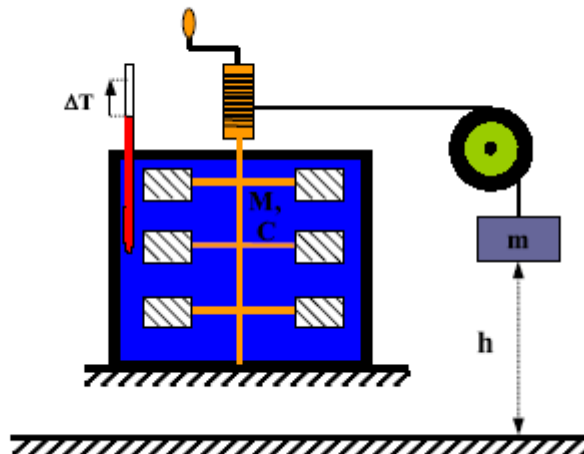
II- ORIGINE EXPERIMENTALE DU PREMIER PRINCIPE

Le premier principe est déduit à partir des constatations expérimentales. IL permet de généraliser *le principe de conservation de l'énergie* aux processus s'accompagnant d'échange de chaleur.

a) Expérience de JOULE

3. Chaleur = énergie.

Expérience de Joule (1850) :



Température de milieu extérieur T_1

1^{er} temps :

A l'état initial le système, « eau » est en d'équilibre thermique avec l'extérieur. Après avoir calorifugé (isolé) les parois du calorimètre l'expérience consiste à chauffer l'eau au moyen d'un agitateur.

-le système reçoit donc du travail mécanique, ($W > 0$).

-La température du système va passer de T_1 à $T_2 > T_1$.

2^{ème} temps:

On enlève l'isolement thermique, l'eau va se refroidir et sa température va passer de T_2 à T_1 température d'équilibre avec le milieu extérieur, le système cède à l'extérieur une quantité de chaleur Q .

Dans les conditions de l'expérience, il est évident que la transformation étudiée se passe à volume et à pression constants. D'où :

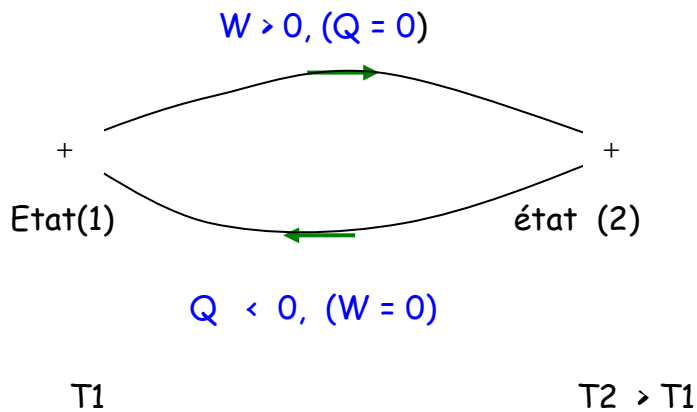
$$Q = m.C.\Delta T = m.C.(T_1 - T_2) = -m.C.(T_2 - T_1) < 0 !!.$$

Ici C est la chaleur spécifique massique, que l'on peut remplacer par la chaleur spécifique molaire C' et écrire

$$Q = -n.C'.(T_2 - T_1) = -m/M.C'.(T_2 - T_1)$$

On peut également définir les chaleurs spécifiques à volume constant C_v et à pression constante C_p .

En cédant cette quantité de chaleur Q , le système a retrouvé son état initial, il a donc décrit un cycle que nous pouvons représenter schématiquement par :



Constatation:

$$W = -Q$$

ou bien

$$W + Q = 0$$

Il y a donc équivalence entre le travail W et la chaleur Q . La chaleur Q est une forme particulière de l'énergie.

b) Principe d'équivalence

Lorsqu'un système subit un cycle fermé de transformation, en échangeant du travail W et de la chaleur Q avec l'extérieur, on a :

$$W = -Q$$

Remarque sur les unités. Si W est exprimé en JOULE, unité de l'énergie dans le système international (S.I) et Q en Calorie unité usuelle, alors on a :

$$[J] = 4,18 [cal]$$

$$1 \text{ Calorie} = 4,18 \text{ Joules}$$

III- LA FONCTION ENERGIE INTERNE U.

a) Définition:

L'énergie interne est la somme des énergies cinétiques des particules et des énergies potentielles (ou d'interaction) de ces particules.

* U n'est définie qu'à une constante additive près, de ce fait, on ne connaît que des variations de U soit ΔU .

b) Enoncé du premier principe :

Lorsqu'un système subit une transformation au cours de laquelle, il peut échanger du travail W et de la chaleur Q , avec l'extérieur, sa variation d'énergie interne ΔU est égale à la somme du travail et de la chaleur échangés :

$$\Delta U = W + Q$$

c) Principe de l'état initial et de l'état final :

La variation de l'énergie interne ΔU , dans une transformation quelconque entre deux états d'équilibres (1) et (2) ne dépend que de ces deux états et non du chemin suivi:

$$\Delta U = U(2) - U(1)$$

Conséquence : U est une fonction d'état, dU est une **différentielle totale exacte**.

Remarques :

* W et Q pris séparément dépendent du chemin suivi, mais $W + Q = \Delta U$ n'en dépend pas !

* Si le système subit une transformation cyclique $U(2) = U(1)$

$$\Delta U = W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q$$

N.B : On retrouve le principe d'équivalence !

IV- APPLICATIONS

1- Variation de U dans une transformation quelconque d'un gaz parfait.

Pour **une mole** d'un gaz parfait, l'énergie interne est donnée par la relation :

$$U = i/2 RT$$

- i étant le nombre de degré de liberté des particules du gaz
- $i = 3$ pour un gaz monoatomique,
- $i = 5$ pour un gaz diatomique,
- $i = 6$ pour un gaz poly atomique.

Supposons que le système subit une transformation qui le fait passer de l'état (1) à l'état (2) tel que :

état (1) (P_1 , V_1 , T_1)



état (2) (P_2 , V_2 , T_2)

calcul de ΔU

$$P_1 V_1 = R T_1 \longrightarrow P_2 V_2 = R T_2$$

$$\Delta U = U(2) - U(1) = \frac{i}{2} R (T_2 - T_1) \quad (a)$$

$$= \frac{i}{2} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad (b)$$

pour un gaz parfait, on introduit le rapport : $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$

Nous admettons, également les relations suivantes :

$$C_p - C_v = R \quad C_v = \frac{i}{2} R$$

$$\Rightarrow \frac{i}{2} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

$$\text{d'où} \quad (b) \Rightarrow \Delta U = \frac{1}{(\gamma - 1)} \cdot (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$(a) \Rightarrow \Delta U = C_v \cdot (T_2 - T_1) = C_v \cdot \Delta T$$

$$\text{Soit : } dU = c_v dT$$

c'est la 1^{ère} Loi de JOULE

pour n moles d'un fluide, on écrira $dU = n c_v dT$

2- Transformation infinitésimales réversibles

Supposons avoir un système thermodynamique caractérisé par les variables d'état (P, V, T):

D'après le premier principe, $\Delta U = W + Q$ et $dU = \delta W + \delta Q$

$$U \text{ est une fonction d'état , } \Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 (\delta W + \delta Q)$$

*Si la transformation est adiabatique:

$$Q = \int_1^2 \delta Q = 0 \text{ et } W = \int_1^2 \delta w = \Delta U \Rightarrow \text{ici } W \text{ est indépendant du chemin suivi !}$$

*De même si $W = \int_1^2 \delta w = 0$ alors $Q = \int_1^2 \delta Q = \Delta U \Rightarrow \text{ici } Q \text{ est indépendant du chemin suivi !}$

3- Détermination des coefficients calorimétriques ℓ et c_v

En choisissant (T, V) comme variables indépendants on a :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V .dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T .dV \quad (I)$$

Si la transformation est réversible : $\delta W = -PdV$ et

$$\delta Q = c_v dT + \ell dV$$

D'où :

$$dU = (\ell - P) dV + c_v dT \quad (II)$$

En identifiant (I) et (II) on a :

$$(I) = (II) \Rightarrow \ell = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad \text{et} \quad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

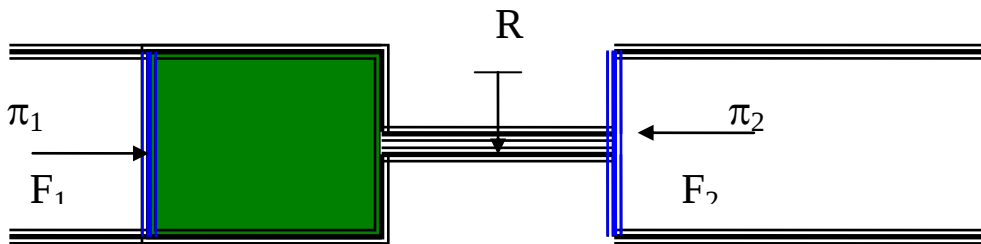
Comme dU est une différentielle totale exacte on a également:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} (\ell - P)_V$$

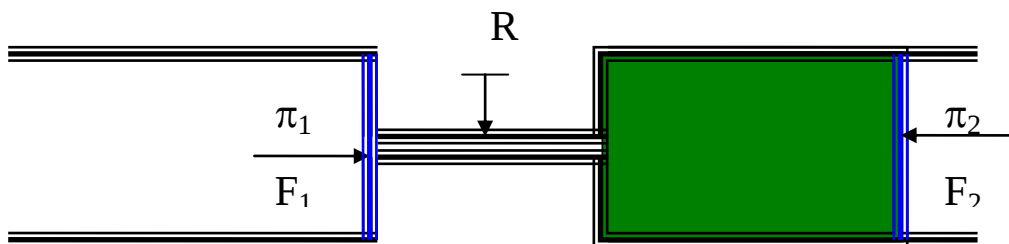
V- LA FONCTION ENTHALPIE

Expérience de la détente de Joule Thomson. Il s'agit d'une transformation finie, adiabatique et irréversible.

*Etat initial :



*Etat final :



a) Description de l'expérience :

Le dispositif expérimental est constitué de deux cylindres identiques de section S communiquant par un « petit » tube muni d'une vanne (robinet à pointeau).

*Etat initial :

Dans l'état initial, le robinet étant fermé, le gaz est comprimé par le piston π_1 soumis à l'action de la force $\vec{F}_1$ est donc à la pression $\vec{P}_1 = \frac{\vec{F}_1}{S}$. C'est l'état A qu'on peut

caractérisé par $P_1 = \frac{F_1}{S}$, V_1 et la température T_1 ; le piston π_2 est soumis à l'unique force $\vec{F}_2$ et donc à $\vec{P}_2 = \frac{\vec{F}_2}{S}$ qui peut être la pression atmosphérique.

*Transformation :

On ouvre le robinet le gaz se détend. Imaginons que P_1 est tellement plus grande que P_2 de telle sorte que tout le gaz passe dans le cylindre (2) : **c'est donc une transformation fortement irréversible.**

*Etat final :

L'état d'équilibre final est atteint lorsque tout écoulement de gaz cessera c'est l'état B caractérisé par :

$$\vec{P}_2 = \frac{\vec{F}_2}{S}, V_2 \text{ et } T_2$$

b) Bilan des échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur

* La transformation étant adiabatique, on a donc : $Q = 0$, pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur.

Le piston π_1 à travaillé sous l'action des forces extérieures et le piston π_2 à travailler contre l'action des forces extérieures, on donc :

$$W = W_1 + W_2 :$$

$$\text{avec } W_1 = \int_i^f -P_1 dV = P_1 V_1 > 0$$

$$W_2 = \int_i^f -P_2 dV = -P_2 V_2 < 0$$

d'où :

$$W = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

or d'après le premier principe $\Delta U = U(2) - U(1) = W = P_1 V_1 - P_2 V_2$

$$U(2) + P_2 V_2 = U(1) + P_1 V_1$$

On est donc en présence d'une fonction d'état que nous définissons par :

$$H = U + PV$$

et que nous appelons la fonction enthalpie.

Remarque : Pour l'expérience de JOULE-THOMSON on a : $H_2 = H_1$.

La détente de JOULE-THOMSON conserve l'enthalpie : $\Delta H = 0$

c) Enthalpie d'un gaz parfait

Pour une mole on a :

$$\left. \begin{array}{l} U = \frac{i}{2} R \cdot T \\ P V = R T \end{array} \right\} \Rightarrow H = U + P V = \left(\frac{i}{2} + 1\right) R T$$

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température!

Sachant que $c_p - c_v = R$ avec $c_v = \frac{i}{2} R$, $\Rightarrow c_p = \left(\frac{i}{2} + 1\right) R$

d'où :

$$H = c_p \cdot T \rightarrow dH = c_p \cdot dT \quad \text{c'est la 2^{ème} Loi de JOULE}$$

Conséquence pour un gaz parfait.

La détente de JOULE-THOMSON implique $H_2 = H_1$ d'où :

$$T_2 = T_1$$

Remarque:

* Lorsqu'on étudie les gaz réels on trouve que : $T_2 < T_1$, il y a donc **refroidissement** du gaz.

d) Relations calorimétriques.(application du 1^{er} principe)

i) Chaleur spécifique des gaz: Pour une transformation élémentaire réversible on peut écrire :

$$\delta Q = c_v dT + \ell dV \quad \text{et} \quad \delta W = -PdV$$

* si $V = \text{cste}$

$$\rightarrow \delta Q = c_v dT \quad \text{et} \quad \delta W = 0$$

d'où :

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta Q$$

$$\rightarrow dU = \delta Q \rightarrow \Delta U = Q \Rightarrow c_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_v$$

* Si $P = \text{cste}$,

$$\delta Q = c_p dT + h dP$$

$$= c_p dT$$

$$\text{et} \quad \delta W = -PdV$$

Or :

$$d(PV) = PdV + VdP = PdV \quad \text{d'où}$$

$$dU = \delta Q + \delta W = c_p dT - PdV$$

$$= c_p dT - d(PV)$$

ce qui donne:

$$dU + d(PV) = c_p dT$$

$$\text{soit, } d(U + PV) = c_p dT$$

$$\rightarrow dH = c_p dT = \delta Q$$

$$\text{Et } \Delta H = Q \quad \Rightarrow c_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

Conclusion :

- A volume constant la variation d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur.

- A pression constante c'est la variation d'enthalpie qui est égale à la quantité de chaleur échangée.

C'est l'intérêt de l'application de la fonction enthalpie dans les cas très courants de transformations effectuées à l'air libre, à **pression atmosphérique** constante (réactions chimiques).

Cette propriété est à la base de la **calorimétrie** à pression constante. Par abus de langage on confond souvent les termes chaleur et enthalpie.

ii) Coefficient calorimétrique d'un gaz parfait

* *Relation de Mayer entre c_p et c_v (à voir en TD).*

Considérons une mole d'un gaz parfait; on sait que U ne dépend que de T d'une part :

$$dU = c_v dT \quad (1)$$

D'autre part à **P = cste**,

$$dH = c_p dT$$

$$dU = c_p dT - PdV \quad (2)$$

$$\text{Or } PV = RT$$

$$\rightarrow PdV + VdP = RdT$$

$$\rightarrow PdV = RdT \quad (3)$$

(3) dans (2)

$$\rightarrow dU = (c_p - R) dT \quad (4)$$

$$(1) = (4) \rightarrow$$

(2) $c_p - c_v = R$

* Calcul de ℓ et h pour un gaz parfait :

On montre que $\ell = P$ et $h = -V$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad \delta Q &= c_v dT + PdV \\ &= c_p dT - VdP \end{aligned}$$

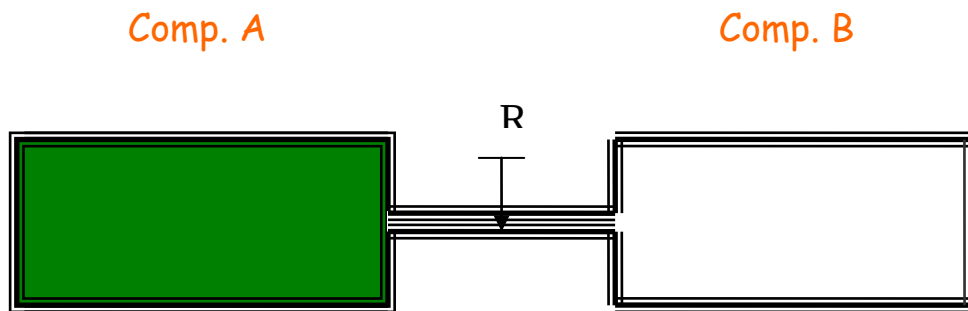
* Détente de JOULE : transformation irréversible.

Hypothèse:

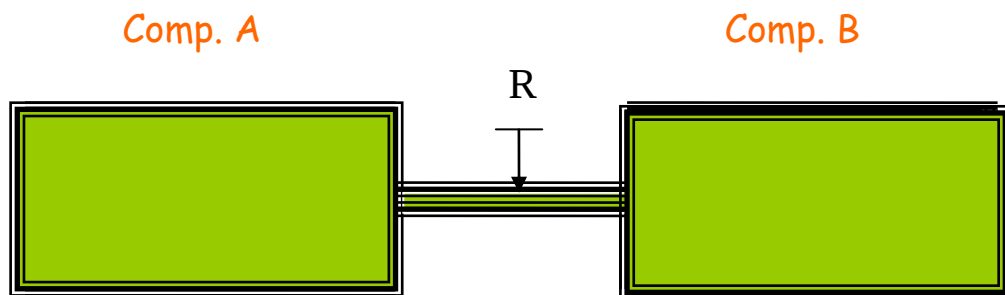
i) Parois parfaitement adiabatiques (expérience de Guy lussac)

Gaz comprimé : $P \neq 0$

vide : $P = 0$



j) En A, compartiment contenant du gaz comprimé sous une pression P . En B, compartiment vide ($P = 0$). On ouvre le robinet (R) le gaz se détend.



on constate que la température T ne varie pas et reste égale à sa valeur initiale une fois le nouvel équilibre atteint. Pour le système A + B on a une transformation adiabatique irréversible

$$\begin{aligned} \delta W &= -P_{\text{ext}} dV = 0 \text{ car } P_{\text{ext}} = 0 & \rightarrow W &= 0 \\ \delta Q &= 0, \text{ parois adiabatiques} & \rightarrow Q &= 0 \end{aligned}$$

L'énergie interne du gaz n'a pas varié : $U_f = U_i$

Pour le gaz T n'a pas changé mais V a changé (passage de V_A à $V_A + V_B$) donc, puisque U n'a pas changé, cela veut dire que U ne dépend pas de V

U est indépendant de V.

U n'est fonction que de la température : $U = U(T)$

D'après le 1^{er} principe $dU = \delta Q + \delta W = 0 \rightarrow \Delta U = 0$

→ C'est une transformation qui conserve U !

→ C'est une transformation fortement irréversible !

* Quelle est la variation de la température lors d'une détente JOULE ?

Pour le savoir partons de l'expression générale de dU. On sait que :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$= c_v dT + \ell dV - PdV$$

soit,

$$dU = c_v dT + (\ell - P) dV$$

Pour une détente de Joule $dU = 0 \rightarrow c_v dT + (\ell - P) dV = 0$

$$\rightarrow dT = -\frac{1}{c_v} (\ell - P) dV$$

résultats:

Si le gaz est parfait: U ne dépend que de la température

$$dU = C_v dT + (\ell - p) dV \Rightarrow \begin{cases} \ell - p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow \ell = p \\ C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} \end{cases}$$

$$\boxed{\ell = p \quad (2)}$$

CHAPITRE IV

SECOND PRINCIPE DE LA THERMOQYNAMIQUE ENTROPIE ET EVOLUTION DES SYSTEMES

Nécessité d'un deuxième principe :

Le **premier principe** qui stipule la conservation de l'énergie permet de faire le **bilan d'énergie** des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles. Mais, ce bilan énergétique **ne permet pas de prévoir le sens d'évolution** des systèmes.

ex.: sens des réactions chimiques ou des transformations naturelles , ou le transfert spontané de la chaleur du chaud vers le froid

Le premier principe par son bilan **n'exclut pas** le transfert de la chaleur du froid vers le chaud (ce qui est impossible) et il n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

Il faut donc introduire **un deuxième principe** dit aussi **principe d'évolution**, déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir l'évolution des systèmes (on parlera de stabilité des états). Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état dite **entropie S** qui décrit le comportement des systèmes par la **maximalisation** de leur entropie:

- l'entropie S d'un système **croît** si le système tend vers son équilibre : d'où $\Delta S > 0$
- l'entropie S est **maximale** si le système est à l'équilibre
-

Exemples de Transformations Irréversibles

- Certaines transformations naturelles sont irréversibles: elles n'évoluent que dans un seul sens.
-
- -ex.1: la détente d'un gaz:

HP	BP
oooo	o
ooooo	oo
ooooo	o
oo ooo	o

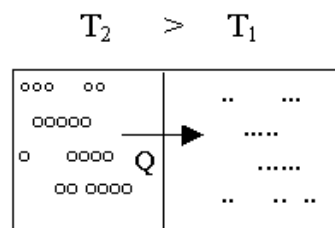
Détente irréversible d'un gaz

On remarque que:

- l'état initial 1 (les deux gaz séparés par une cloison) est relativement **ordonné**, car presque toutes les molécules sont concentrées du côté HP: cet état est **hautement instable**
- dans l'état final 2, en perçant un trou dans la cloison, un grand nombre de molécules passent du côté BP jusqu'à l'état d'équilibre caractérisé par une répartition homogène des molécules des deux côtés

Cet état final 2 est plus **désordonné** (microscopique) et surtout cet état est **stable**.

ex.2: le transfert spontané de la chaleur:



Transfert de chaleur

- dans l'état initial 1 (cloison en place), les molécules les plus agitées (° **petits ronds**) sont situées du côté gauche et les molécules moins agitées (**.petits points**) du côté droit: ceci correspond à un certain **ordre** où les molécules (°) sont séparées des molécules (.): c'est un **état hors-équilibre**
- dans l'état final 2 (cloison enlevée), les molécules plus chaudes (°) diffusent vers la gauche et communiquent par chocs une partie de leur énergie aux molécules plus froides (.), pour atteindre finalement un état d'équilibre où les deux régions **sont à la même température**

Dans cet état final d'équilibre, les molécules ont en moyenne même énergie cinétique et le système est caractérisé par un **plus grand désordre**.

ex3: une roue de voiture en mouvement est freiné progressivement jusqu'à son arrêt, avec comme résultat un échauffement des freins et de la jante



Freinage d'une roue

- jamais, on ne voit cette roue se mettre seule en mouvement en **absorbant la chaleur dégagée** par le freinage et **remonter la pente**

* conclusions

Ces **processus naturels sont irréversibles** et respectent le premier principe (énergie conservée), comme d'ailleurs les processus inverses qui sont impossibles. Le premier principe n'exclut donc pas ces transformations inverses : mais, il n'explique pas leur sens **privilegié** et donc leur irréversibilité.

On a vu dans les deux exemples précédents que les **systèmes évoluent** vers un **plus grand désordre** pour atteindre un état **final stable** ou état d'équilibre :

=> les **transformations irréversibles** sont **spontanées** et elles satisfont à la **règle d'augmentation de l'entropie (mesure du désordre)** des systèmes, qui prend sa valeur maximale à l'équilibre.

* Le **premier principe** considère toutes les transformations comme également possibles: il **ne tient pas compte du caractère irréversible** d'une transformation et ne se prononce pas sur **la notion d'irréversibilité** des transformations spontanées.

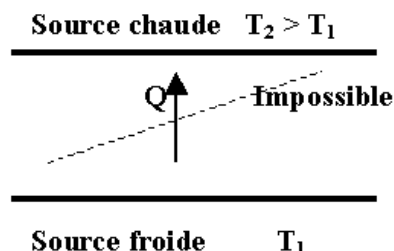
Il **exclut le mouvement perpétuel de première espèce** : c.à.d qu'on ne peut indéfiniment fournir de l'énergie sous une certaine forme sans en consommer ailleurs sous une autre forme.

* Le **deuxième principe** va définir le **sens privilégié** suivant lequel les transformations peuvent se dérouler et préciser les conditions d'équilibre du système. C'est un postulat basé sur des observations expérimentales.

Postulats d'irréversibilité

La thermodynamique classique ne cherche pas à expliquer le sens privilégié des transformations naturelles ou spontanées, mais **elle postule** simplement **l'irréversibilité** de ces transformations observées expérimentalement.

● **Enoncé de Clausius** (déduit de l'exemple 1)

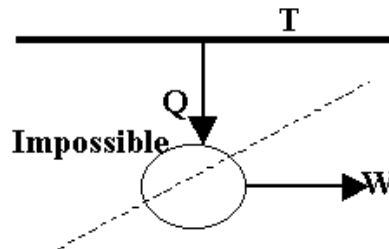


Processus de transfert de chaleur impossible

Une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée spontanément d'une source froide(BT) vers une source chaude (HT)

* Si l'interdiction de Clausius n'existait pas, on pourrait alors extraire par exemple sans dépense d'énergie l'énergie calorifique des océans, des fleuves ou de l'air pour faire bouillir de l'eau et ainsi faire fonctionner gratuitement des turbines à vapeur pour disposer d'énergie mécanique et électrique gratuite !!

● **Enoncé de Kelvin** (dédit de l'exemple 3)



Production de travail impossible

Il est impossible de prélever une quantité de chaleur Q d'une source d'énergie et de la transformer intégralement en travail

* **Sans cette impossibilité**, on pourrait construire un moteur qui pomperait de la chaleur d'une source (océan) et de la transformer complètement en travail pour faire avancer un navire !!!

L'entropie microscopique

La somme des énergies de toutes les particules d'un système thermodynamique donné s'appelle l'énergie interne U du système. Lorsque le système est **isolé** (il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur) son état macroscopique est caractérisé par son volume V et son énergie interne U . Cependant les particules peuvent être disposées dans le volume d'un très grand nombre de façons différentes; de même l'énergie interne peut être répartie sur les particules d'un très grand nombre de façons différentes. Chaque façon de placer les molécules dans le volume et de leur distribuer l'énergie interne s'appelle une **configuration microscopique** de l'état macroscopique caractérisé par le volume V et l'énergie interne U . le nombre $\Omega(U, V)$ de ces configurations microscopiques est immensément grand ($\#$ avogadro). On définit alors l'entropie S (fonction de U et V) par

$$S = k_B \cdot \ln(\Omega)$$

où $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ s'appelle la **constante de Boltzmann**.

I- NOTION D'ENTROPIE : FORMULE MATHÉMATIQUE

a- La fonction « Entropie »

Considérons une transformation infinitésimale **réversible** au cours de laquelle un système échange la quantité de chaleur élémentaire δQ :

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV$$

Rappels:

On avait trouvé que : $\lambda = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v$ et $\mu = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$

Pour une mole d'un gaz parfait:

$$PV = RT \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v = \frac{V}{R} = \frac{T}{P} \text{ et } \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{P}{R} = \frac{T}{V}$$

$$\text{d'où } \delta Q = T \left(\frac{c_v}{P} dP + \frac{c_p}{V} dV \right)$$

Remarque:

a) La forme différentielle, $\left(\frac{c_v}{P} dP + \frac{c_p}{V} dV \right)$ est une d.t.e car :

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{c_v}{P} \right) = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{c_p}{V} \right) = 0$$

D'où : $\left(\frac{\delta Q}{T} \right)$ est donc une d.t.e, ce qui implique, l'existence d'une fonction d'état dont $\left(\frac{\delta Q}{T} \right)$ est la forme différentielle. Cette fonction d'état on la note **S** et on l'appelle Entropie :

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \text{ et } \int_1^2 dS = S_2 - S_1$$

Une transformation au cours de laquelle l'entropie du système reste constante est dite isentropique.

$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$ est la **1^{ère} expression mathématique du deuxième principe pour une transformation réversible.**

b) δQ n'est pas une d.t.e, mais $\left(\frac{1}{T} \cdot \delta Q \right)$ est une d.t.e. On dit que $\frac{1}{T}$ est un facteur intégrant, d'où : dS est une d.t.e.

La fonction S est définie à une constante additive près. S est une fonction d'état, elle n'est définie que pour les états d'équilibre Thermodynamique.

Unité: $dS = \frac{\delta Q}{T}$

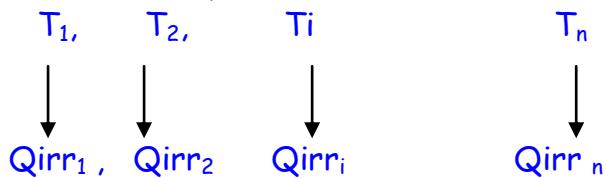
$$[S] = [J / K \cdot mole]$$

$$= [J / K \cdot kg]$$

c- Cycle échangeant de la chaleur avec un nombre fini sources de chaleur.

c-1 : Cycle irréversible.

On considère un système qui échange de la chaleur avec un nombre fini « n » de source telles que :



Q_{irri} : étant une quantité de chaleur finie échangée entre le système et la source T_i de manière irréversible.

Dans ce cas le 2^{ème} principe exige que :

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i^{irr}}{T_i} \right) < 0 \quad (c.1)$$

Si le nombre de source devient infini ($n \rightarrow \infty$) ; les quantités de chaleur notées δQ_{irr} , deviennent infinitésimales et la sommation discrète (Σ) se transforme en sommation continue ($\int$). D'où pour un nombre infini de source.

On écrit que :

$$\oint \left(\frac{\delta Q^{irr}}{T_{source}} \right) < 0 \quad (c.2)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\delta Q^{irr}}{T_{source}} \right) \text{ n'est pas une d.t.e} \Rightarrow \left(\frac{\delta Q^{irr}}{T_{source}} \right) \neq dS \quad !!$$

d-2 Cycle réversible

Pour un nombre infini de sources, mais avec des transformations toutes réversibles. La relation (c.2) devient :

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right) = 0 \quad (d.1)$$

Remarque : Ici δQ est échangée de manière réversible et T c'est la température du système qui est aussi température de la source.

GENERALISATION :

A partir des relations (c.2) et (d.1) on peut écrire la relation générale (qui englobe réversible et irréversible) suivante :

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right) \leq 0 \quad (d.2)$$

2- Exemple de calcul de S pour un gaz parfait.

Soit une mole d'un gaz parfait subissant une transformation réversible,

$$\delta Q = c_v dT + PdV \rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = c_v \frac{dT}{T} + \frac{PdV}{T}$$

Tenant compte du fait que $PV = RT$ alors $dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$

$$\Delta S = \int_{S_0}^S dS = c_v \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + R \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = c_v \text{Log} \frac{T}{T_0} + R \text{Log} \frac{V}{V_0}$$

$$S - S_0 = c_v \text{Log} T + R \text{Log} V - c_v \text{Log} T_0 - R \text{Log} V_0$$

$$\rightarrow S = c_v \text{Log} T + R \text{Log} V + \underbrace{(-c_v \text{Log} T_0 - R \text{Log} V_0 + S_0)}_{\text{cste}}$$

$$S = c_v \text{Log} T + R \text{Log} V + \text{cste}$$

Remarque: S est une grandeur extensive, de ce fait on a :

$$S_{(n.mole)} = n \cdot S_{(.une mole)}$$

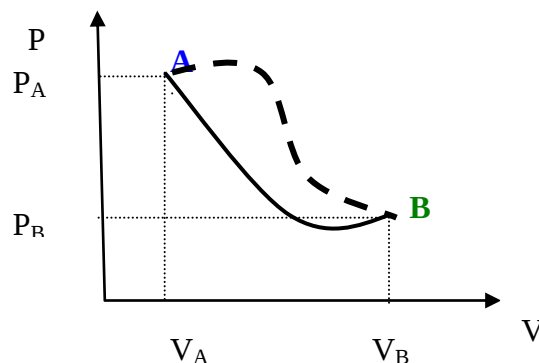
3- Calcul de ΔS

Soit un système qui passe d'un état initial (A) à un état final (B) en subissant une transformation quelconque (réversible ou irréversible). Pour calculer $\Delta S = S(B) - S(A)$, il suffit d'imaginer une transformation réversible, la plus « commode/convenable » possible qui ramène le système de l'état (A) à l'état (B) et appliquer la définition suivante:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \rightarrow \Delta S = S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Remarque:

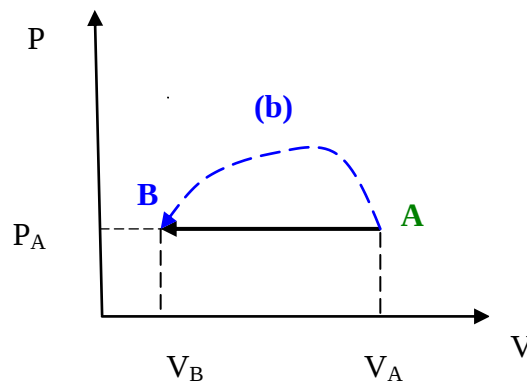
$$\frac{\delta Q^{irr}}{T} \neq dS!!$$



$$\text{et } \int_A^B \frac{\delta Q^{\text{irr}}}{T} \neq S(B) - S(A)$$

Exemples:1) Compression isobare réversible d'un gaz parfait

$$\delta Q_{\text{rev}} = c_p dT + V dP = c_p dT \quad dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \rightarrow \Delta S = c_p \int_A^B \frac{dT}{T}$$



$$\Delta S = c_p \log \frac{T_B}{T_A} = c_p \log \frac{V_B}{V_A} < 0$$

$$\Delta S = S(B) - S(A) < 0 \rightarrow S(B) < S(A)$$

$\Rightarrow T_B < T_A$, il y'a diminution de la température cela signifie qu'il y a évolution du système vers un état plus ordonné !

Remarque: Pour la transformation irréversible (b), on a le même résultat :

ΔS ne dépendant que des états d'équilibres (A) et (B).

Exemple.2: Transformation réversible adiabatique:

$$\delta Q_{\text{rev}} = 0 \rightarrow dS = 0 \rightarrow S(B) = S(A) = \text{cste}$$

Une transformation adiabatique réversible est une transformation **isentropique**.

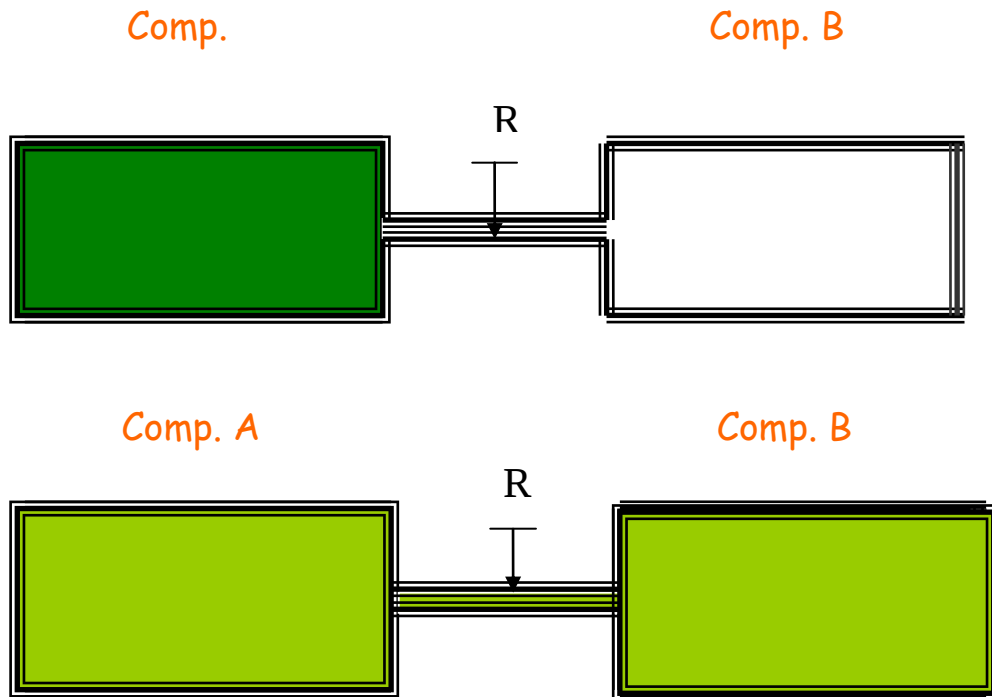
Exemple.3: Transformation adiabatique irréversible : $\delta Q^{\text{irr}} = 0$

Il faut imaginer une transformation réversible pour passer de l'état A à l'état B. Or comme δQ dépend du chemin suivi, donc si $\delta Q^{\text{irr}} = 0$, alors nécessairement la transformation réversible à considérer ne peut être adiabatique.

***Examinons le cas de la détente de Joule d'un gaz parfait.**

On sait que la transformation est adiabatique, et irréversible.

Soit A, l'état initial caractérisé par P_A , $V_A = V_1$ et T_A tel que : $P_A V_1 = RT_A \rightarrow P_A = \frac{RT_A}{V_1}$



Soit B l'état final qui est caractérisé par P_B , $V_B = V_1 + V_2$ et T_B tel que :

$$P_B = \frac{RT_B}{V_1 + V_2}$$

Remarque :

Il s'agit d'un gaz parfait, donc : $\Delta U = 0 \Rightarrow T_A = T_B \Rightarrow P_B < P_A$

La transformation réversible à imaginer doit être isotherme

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{PdV}{T} = \frac{RdV}{V}$$

$$\text{D'où : } \Delta S = R \log \frac{V_f}{V_i} = R \log \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) > 0$$

$\Delta S > 0$, le système évolue vers un état final moins ordonné que l'état initial.

$\Delta S > 0$ sera lié à une évolution vers le désordre.

4- Calcul des coefficients calorimétriques: (Application du 2^{ème} principe)

1^{er} Principe, dU est une d.t.e. (1)

2^{ème} Principe, dS est une d.t.e. (2)

Soient V et T les variables indépendantes du problème et supposons avoir une transformation infinitésimale réversible.

$$\begin{aligned}\delta Q &= c_v dT + \ell dV \rightarrow dU = -PdV + c_v dT + \ell dV \\ &= c_v dT + (\ell - P) dV\end{aligned}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{c_v dT}{T} + \frac{\ell}{T} dV$$

$$(1) \rightarrow \left(\frac{\partial c_v}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial (\ell - P)}{\partial T} \Big|_V$$

$$(2) \rightarrow \frac{\partial (c_v / T)}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial (\ell / T)}{\partial T} \Big|_V$$

Tout calcul fait, on trouve que : $\ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)$

Application au gaz parfait : $\ell = P$

Avec le choix des variables indépendantes T et P on établit que :

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Pour le gaz parfait : $h = -V$

II - EVOLUTION DES SYSTEMES

1- Relations fondamentales et transformation irréversibles

Nous avons vu que pour un cycle quelconque on a :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Si le cycle est irréversible: $\oint \frac{\delta Q^{irr}}{T_{source}} < 0 \Rightarrow \frac{\delta Q^{irr}}{T_{source}}$ n'est pas une d.t.e.

$$\Rightarrow \frac{\delta Q^{irr}}{T_{source}} \neq dS !!$$

2- Comparaison entre $\frac{\delta Q^{irr}}{T_{source}}$ et $\Delta S = S(B) - S(A)$

Considérons deux transformations (i) et (r) respectivement irréversible et réversible amenant le système d'un état d'équilibre A à un état d'équilibre B.

N.B : (r) étant un chemin réversible, il peut être décrit en sens inverse. On réalise ainsi un cycle (A $\rightarrow$ B r A) qui est un cycle irréversible.

on a donc : $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$

$$\text{Or, } \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{A \rightarrow B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} + \int_{B \rightarrow A} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} < 0$$

$$\Rightarrow \int_{A \rightarrow B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} < - \int_{B \rightarrow A} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$$

$$< \int_{A \rightarrow B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}}$$

Comme,

$$\int_{A \rightarrow B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{rev}} = \int_A^B dS = S(B) - S(A)$$

$$S(B) - S(A) > \int_{A \rightarrow B} \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} \quad (\text{I})$$

*Cas particulier: échange thermique avec une seule source T.

$$S(B) - S(A) > \frac{Q_{\text{irr}}}{T} \rightarrow Q_{\text{irr}} < T [S(B) - S(A)] \quad (\text{II})$$

Interprétation de ce résultat:

Pour effectuer la transformation AB, d'après le 1^{er} principe $\Delta U = W + Q = \text{constante}$. Si on essaye de diminuer W (énergie noble, chère) on est limité car Q admet une limite supérieure qui est donnée par la relation (II).

3- Comparaison entre δQ_{irr} et δQ_{rev}

A partir de (I), on peut écrire :

$$\int_A^B dS > \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr}} \Rightarrow \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T_{\text{source}}} < dS \Rightarrow$$

$$\delta Q_{\text{irr}} < T_{\text{source}} dS \quad (\text{III})$$

Remarque : Comme $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$

On peut généraliser et écrire :

$$\delta Q \leq T dS \quad (\text{IV})$$

En particulier :

$$\delta Q_{\text{irr}} < \delta Q_{\text{rev}}$$

4- Transformation adiabatique irréversible : $\delta Q_{\text{irr}} = 0$

d'après (III) $dS > 0 \Rightarrow S_f > S_i$ cela signifie que même s'il n'y a pas d'échange de chaleur, l'entropie du système ne peut qu'augmenter.

* Cas d'un système isolé :

On a en particulier $\delta Q = 0 \Rightarrow dS > 0 \Rightarrow S$ augmente.

L'état d'équilibre final, s'il est atteint, correspondra à un maximum de S !

Remarque : Si on connaît la variation de la fonction entropie avec les variables macroscopiques du système, ($S = S(T,V)$ ou $S = S(T,P)$), on pourra alors prévoir le sens de l'évolution de T et V (ou de T et P) !

5- Comparaison entre le système, le milieu extérieur et l'univers

Résumé : on a établi que : $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T_{\text{source}}} \Rightarrow dS - \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T_{\text{source}}} > 0$$

- Considérons un système qui échange une quantité de chaleur lors d'une transformation infinitésimale quelconque:

On a :
$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}}$$

$$\left(dS - \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} \right) \equiv d\sigma \geq 0 \quad (\text{V})$$

* $d\sigma$: est appelée source d'entropie

Si on écrit $dS \equiv dS_{\text{syst}}$ (variation d'entropie du système) alors on a :

$$d\sigma = dS_{\text{syst}} - \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} \geq 0 \quad (\text{VI})$$

On posera aussi :

$$\left(- \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} \right) = dS_{\text{ext}}$$

(Variation d'entropie du milieu extérieur)

L'expression (VI) s'écrira :

$$dS_{\text{syst}} + dS_{\text{ext}} = d\sigma \geq 0 \quad (\text{VII})$$

N.B : Si l'échange thermique se fait de manière réversible, on a : $d\sigma = 0$

En effet :

$$dS_{\text{syst}} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_{\text{syst}}} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_{\text{source}}}$$
$$dS_{\text{ext}} = - \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_{\text{source}}} = - \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_{\text{syst}}}$$

$$\Rightarrow dS_{\text{syst}} + dS_{\text{ext}} = d\sigma = 0 \quad (\text{VIII})$$

* Distinction entre milieu extérieur et univers

Le milieu extérieur signifie pratiquement le voisinage immédiat du système avec lequel les échanges énergétiques se produisent; le reste de milieu extérieur demeure inchangé.

Si par exemple, le voisinage du système est un **thermostat**, celui-ci ne sera pas ou très peu perturbé par un échange de chaleur (cas d'un grand réservoir d'eau, un lac, un océan,...). La transformation subite par le thermostat sera considérée comme réversible. Dans ce cas le thermostat **est** le milieu extérieur c.à.d la source, d'où pour le thermostat on peut écrire :

$$\Delta S_{\text{ext}} = \int_i^f - \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} = - \frac{1}{T_{\text{source}}} \int_i^f \delta Q = \frac{-Q}{T_{\text{source}}}$$

Si la transformation est adiabatique $\Delta S_{\text{ext}} = 0$

N.B : le système + le milieu extérieur (milieu extérieur immédiat + le reste du milieu extérieur) constitue ce qu'on appelle l'univers.

Ainsi :

$$dS_{\text{syst}} + dS_{\text{ext}} = dS_{\text{univers}} = d\sigma \geq 0 \quad (\text{IX})$$

6- Entropie de l'univers

Retour au système: jusqu'à présent on s'est intéressé à l'échange entre le système et le milieu extérieur. Si on s'intéresse à ce qui se passe à l'intérieur du système et si on tient compte de la nature de l'échange, réversible ou irréversible, alors l'entropie du système s'écrit :

$$dS_{\text{syst}} = dS_e + dS_i$$

$$\text{avec } dS_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} \quad \text{et} \quad dS_i \geq 0$$

Remarque :

* dS_i est un terme qui correspond à la création d'entropie par irréversibilité. **Rigoureusement ce n'est pas une entropie.**

* dS_e C'est un terme qui correspond à l'entropie d'échange, ce n'est en fait une entropie que pour une transformation réversible.

En comparant les différentes formes de « dans », on peut constater que:

$$dS_e = -dS_{ext} \Rightarrow dS_i = dS_{univers} = d\sigma \geq 0$$

L'entropie de l'univers se ramène à celle interne du système !!

Conséquence : *L'entropie de l'Univers ne peut qu'augmenter !*

7- Etude de quelques exemples.

Exemple 1: Détente de Joule: Transformation adiabatique irréversible.

$$\delta Q^{irr} = 0 \Rightarrow Q^{irr} = 0 ,$$

$$\text{Comme, } dS_{univers} = dS_{syst} + dS_{ext}$$

$$\text{avec } dS_{ext} = -\frac{\delta Q^{irr}}{T_{source}} = 0$$

$$\text{Alors, } dS_{univers} = dS_{syst} > 0$$

D'après le chapitre précédent (pour un gaz parfait)

$$\Delta S_{syst} = nR \log \frac{V_f}{V_i} > 0 \quad (\text{car } V_f > V_i) \Rightarrow \Delta S_{univers} > 0$$

La transformation inverse étant impossible, donc:

$$\Delta S_{univers} < 0 \text{ est impossible}$$

Exemple 2 : Effet Joule

Le système est une résistance R. Cette résistance est parcourue par un courant d'intensité I.

On suppose constant : P, V, T, et I. L'état du système est donc stationnaire .

$$\Delta S_{syst} = 0 \Rightarrow \Delta S_{univers} = \Delta S_{ext}$$

$$\text{or } \Delta S_{ext} = -\frac{Q}{T}$$

La résistance fourni de la chaleur au milieu extérieur $\Rightarrow Q < 0$

$$-\frac{Q}{T} = \Delta S_{ext} > 0 \quad \text{-----} \Rightarrow \quad \Delta S_{univers} > 0$$

D'après le premier principe, pour un état stationnaire :

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad \Rightarrow \quad -Q = W$$

avec $W = RI^2 \Delta t$, Δt étant la durée de la transformation.

$W = RI^2 \Delta t$ est l'énergie électrique reçue. Elle est complètement transformée en chaleur. La transformation de W en Q est irréversible.

En effet la transformation inverse dans les mêmes conditions, c.à.d transformer Q en W impliquera :

$$\Delta S_{\text{univers}} < 0 \quad \text{ce qui est impossible !}$$

CHAPITRE V

PRINCIPE DE CARNOT- les machines thermiques

I-INTRODUCTION

Le premier principe permet d'établir une relation mathématique entre deux états d'équilibre A et B, mais il ne permet pas de prévoir le sens de l'évolution du système. Le deuxième principe nous renseigne sur le sens de cette évolution.

D'après le premier principe, pour une transformation quelconque :

$$W+Q = \Delta U$$

Cycle

Un système thermodynamique décrit un cycle lorsque, après avoir subi des échanges énergétiques de toutes sortes avec le milieu extérieur, il retourne finalement à son état initial.

Les paramètres d'état ($P, V, T, U, H, \dots$) sont donc globalement inchangés.

1er principe $\rightarrow \Delta U = W + Q = 0$

$$W+Q = 0$$

Il existe deux types de cycles suivant le sens dans lequel le travail et la chaleur sont échangés

avec l'extérieur :

- **Cycle récepteur** : $W > 0$, $Q < 0$

Le système reçoit une énergie positive sous forme de travail et le restitue au milieu extérieur sous forme de chaleur

Exemple : Système de freinage

Considérons un arbre que l'on fait tourner : $W > 0$

On serre des mâchoires de frein autour de l'arbre.

Il y a frottement et dégagement de chaleur : $Q < 0$

L'ensemble est placé dans un courant d'eau (thermostat).

La température de l'arbre reste donc constante : $\Delta U = 0$

- **Cycle moteur** : $W < 0$, $Q > 0$

Le système reçoit de l'énergie sous forme de chaleur et restitue cette énergie au milieu extérieur sous forme de travail

Exemple : Piston

Considérons un piston bloqué en contact avec un thermostat

Le piston est sous pression par élévation de température : $Q > 0$

Le déblocage du piston produit un déplacement du piston : $W < 0$

Et le gaz à subit une détente isotherme : $DU = 0$

*Exemples d'obtention du travail : énergie mécanique

On ne peut obtenir du travail que si on a différents niveaux d'énergie potentielle, c.à.d une variation de niveaux d'énergie potentielle.

L'énergie hydraulique en est un exemple: en effet la chute de l'eau actionne des turbines qui produisent du courant électrique.

On peut également obtenir du travail si on dispose de deux niveaux d'énergie thermique ou plus précisément deux sources de chaleur.

Rappel : définition d'une source de chaleur :

C'est un corps ou un ensemble de corps dont la température T est bien définie.

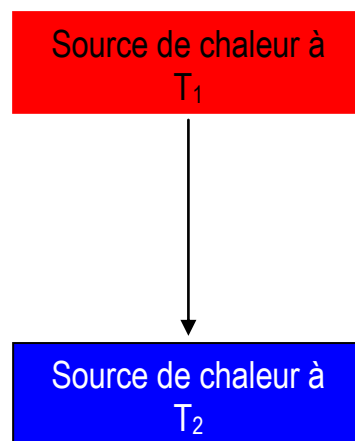


Schéma: avec $T_1 > T_2$

L'énergie thermique de la source T_1 est supérieure à celle de la source T_2 .

II- ENONCES

1) Enoncé de CLAUSIUS:

Le passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud n'a jamais lieu sans intervention du milieu extérieur.

2) Enoncé de KELVIN:

Soit un système thermodynamique échangeant de la chaleur avec une source de chaleur T_0

$$\text{Si } T_0 \geq T \rightarrow \delta Q \geq 0 \text{ et } \frac{\delta Q}{T_0} \leq \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{Si } T_0 \leq T \rightarrow \delta Q \leq 0 \text{ et } \frac{\delta Q}{T_0} \leq \frac{\delta Q}{T}$$

Dans tous les cas : 2nd principe $\rightarrow$

$$dS = \delta S_e + \delta S_i \geq \frac{\delta Q}{T} \geq \frac{\delta Q}{T_0} \Rightarrow \Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$$

pour un cycle : $\Delta S = 0 \Rightarrow Q \leq 0$

Système forcément récepteur

$$W \geq 0 \quad \text{et} \quad Q \leq 0$$

Enoncé de KELVIN

c/c : Un cycle monotherme ne peut pas fournir du travail.

Autre formulation de l'énoncé de KELVIN.

Au cours d'un cycle, lorsqu'un système échange de la chaleur avec une seule source de chaleur, il a nécessairement reçu du travail et donné de la chaleur.

Conséquence : Pour faire fonctionner un moteur, il faut au moins deux sources de chaleurs

3) Conséquence de l'énoncé de KELVIN

$$\text{D'après le 1^{er} principe : } \Delta U = W + Q = 0 \rightarrow W = -Q$$

Mathématiquement deux cas sont possibles:

$$\text{a) } W \geq 0 \quad \text{et} \quad Q \leq 0$$

$$\text{b) } W \leq 0 \quad \text{et} \quad Q \geq 0$$

Le cas, b) est exclu par l'énoncé de KELVIN, seul le cas a) c.à.d. $W \geq 0$ et $Q \leq 0$ est permis.

Conclusion : Avec une seule source de chaleur, on ne peut transformer de la chaleur en travail. Pour cette raison on qualifie W d'énergie noble et Q d'énergie dégradée.

4) Transformation monotherme

a) La source de chaleur est caractérisée par une température bien définie, $T_1 = \text{cste}$ par exemple, alors que la température du système peut être égale à T_1 , comme elle peut être différente de T_1 .

Rq : Si la transformation est irréversible, la température T du système n'est pas définie, mais tout ce qu'on peut dire c'est que :

à l'état initial : $T = T_1$, (état d'équilibre)

à l'état final : $T = T_2$, (état d'équilibre)

b) Cycle monotherme réversible

D'après l'énoncé de KELVIN, $W \geq 0$ et $Q \leq 0$, or ce cycle étant réversible, peut être décrit en sens inverse avec l'énergie ($-W$) et la quantité de chaleur ($-Q$) telle que : $(-W) \leq 0$ et $(-Q) \geq 0$.

Ceci veut dire que le cycle peut fournir du travail, or d'après l'énoncé de KELVIN, ce n'est pas possible d'où la seule solution est :

$$W = 0 \text{ et } Q = 0$$

Conclusion : Au cours d'un cycle monotherme réversible :

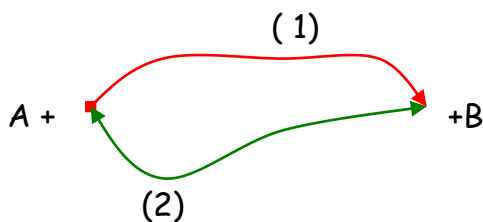
$$W = Q = 0$$

c) cycle monotherme irréversible

D'après l'énoncé de KELVIN, $W \geq 0$ et $Q \leq 0$, Donc ce cycle va consommer du travail ($W > 0$) et dégager de la chaleur ($Q < 0$). On dit que ce cycle dégrade de l'énergie.

d) Transformation monotherme réversible

(1) et (2) : sont des transformations monothermes réversibles.



(1) et (2) sont deux chemins différents faisant passer le système de l'état d'équilibre A à l'état d'équilibre B. Puisque le chemin (2) est réversible, il peut être décrit en sens inverse, d'où l'apparition d'un cycle monotherme réversible (voir § b ci-dessus), or pour un tel cycle on a :

D'une part $W = 0$, et comme $W = W_{A(1)B} + W_{B(2)A} = 0 \rightarrow W_{B(2)A} = -W_{A(1)B}$

Comme le chemin (2) est réversible on a: $W_{A(2)B} = -W_{B(2)A}$

Ce qui entraîne que : $W_{A(1)B} = W_{A(2)B}$

Conclusion : Dans ce cas particulier, le travail est indépendant du chemin suivi. Il ne dépend que de l'état final et de l'état initial.

On peut écrire mathématiquement : $W_{AB} = F(B) - F(A)$

où F est une fonction d'état.

* Conséquence sur la quantité de chaleur Q_{AB} .

D'après le 1er principe, $\Delta U = U(B) - U(A)$

Soit, $U(B) - U(A) = W_{AB} + Q_{AB} = F(B) - F(A) + Q_{AB}$

$$\Rightarrow Q_{AB} = [U(B) - F(B)] - [U(A) - F(A)]$$

Ou:

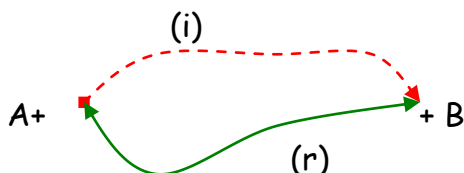
$$Q_{AB} = \xi(B) - \xi(A)$$

Conclusion: Q_{AB} est également indépendante du chemin suivi dans ce cas particulier.

e) Transformation monotherme irréversible

Soient (i) un chemin irréversible et (r) un chemin réversible.

(r) peut être décrit en sens inverse.



(i) et (r) sont deux chemins différents faisant passer le système de l'état d'équilibre A à l'état d'équilibre B. Puisque le chemin (r) est réversible, il peut être décrit en sens inverse.

Ainsi on réalise un cycle monotherme irréversible $A(i)B(r)A$ et d'après l'énoncé de KELVIN : $W > 0$

Or, $W = W_{A(i)B} + W_{B(r)A} > 0$

$$\rightarrow W_{AiB} > W_{ArB}$$

Conclusion: Une transformation monotherme irréversible va consommer plus d'énergie (W) qu'une transformation réversible entre les mêmes états d'équilibre A et B

* Conséquence sur la quantité de chaleur Q_{ArB} ,

Comme $\Delta U = U(B) - U(A)$

$$= W_{AiB} + Q_{AiB}$$

$$= W_{ArB} + Q_{ArB}$$

et comme $W_{AiB} > W_{ArB}$

alors $Q_{AiB} < Q_{ArB}$.

III- CYCLE DE CARNOT

1) Transformation ditherme - Définition.

Une transformation est dite ditherme si le système échange de la chaleur avec deux sources de chaleur uniquement:

- Une source chaude à la température $T_1 = \text{cste}$
 - Une source froide à la température $T_2 = \text{cste}$
- avec évidemment, $T_1 > T_2$

2) Cycle ditherme réversible ou Cycle de CARNOT

Définition : Pour que les échanges de chaleur avec chacune des sources soient réversibles, le système doit être à la température de la source pendant toute la durée de l'échange. On doit donc avoir deux transformations isothermes, l'une à la température T_1 , et l'autre à la température T_2 .

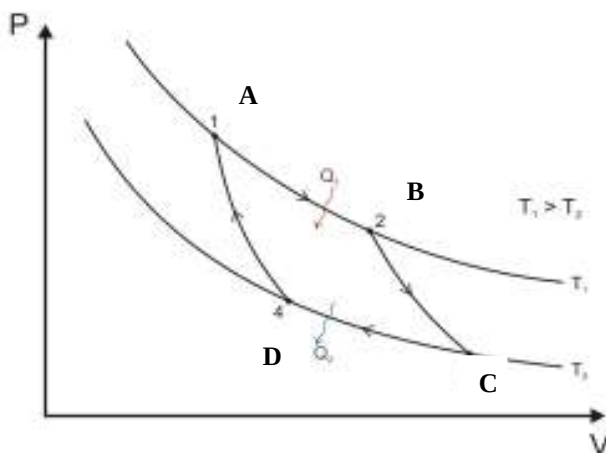
Lorsque le système passe d'une température à l'autre, il ne doit pas échanger de chaleur avec l'extérieur (détentes ou compression). On doit donc avoir deux transformations adiabatiques.

* Représentation du cycle dans le diagramme de CLAPEYRON (P, V)

Soit $Q_{AB} = Q_1$ la quantité de chaleur échangée avec la source chaude.

$Q_{CD} = Q_2$ la quantité de chaleur échangée avec la source froide.

$Q_{BC} = Q_{DA} = 0$: transformations adiabatiques.



Aucune machine, fonctionnant entre deux sources de chaleur données, ne peut être plus efficace qu'une machine de Carnot fonctionnant entre les deux sources précédentes.

Le cycle de Carnot est défini par l'hypothèse suivante :

Il n'y a pas d'irréversibilité, ni dans les compressions, ni dans les détentes, ni dans les transformations de fluide.

Ce cycle n'est donc pas possible pratiquement car toute transformation de chaleur en travail est irréversible

Les transformations seront très lentes

Soit, W le travail total échangé au cours du cycle entre le système et le milieu extérieur.

D'après le 1er principe : $\Delta U = 0 \rightarrow Q_1 + Q_2 + W = 0$ (1)

et d'après le résultat du paragraphe VI du chapitre III la variation de la fonction entropie S est nulle.

$$\Delta S = 0$$

Or,

$$\begin{aligned}\Delta S &= \oint dS = \oint \frac{\delta Q}{T} \\ &= \oint_{AB} \frac{\delta Q}{T} + \oint_{CD} \frac{\delta Q}{T} + \oint_{BC} \frac{\delta Q}{T} + \oint_{DA} \frac{\delta Q}{T}\end{aligned}$$

Soit:

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2)$$

3) Machines thermiques

Définition : les machines thermiques sont des systèmes fonctionnant selon un cycle de CARNOT.

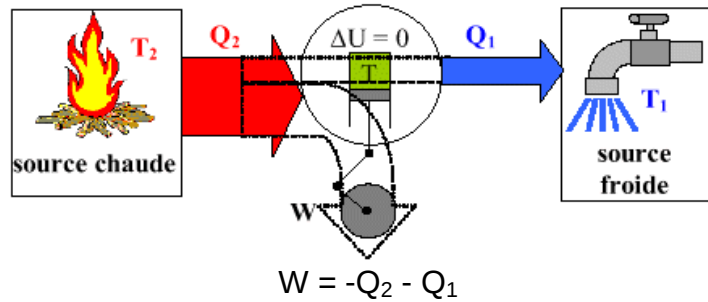
Machines thermiques : cycliques pour qu'elles fonctionnent longtemps avec le même gaz.

Les fluides circulant dans ces machines changeant en général de phase (liquide-gaz) au cours du fonctionnement (diagramme de phase)

Parmi ces systèmes on distingue deux catégories :

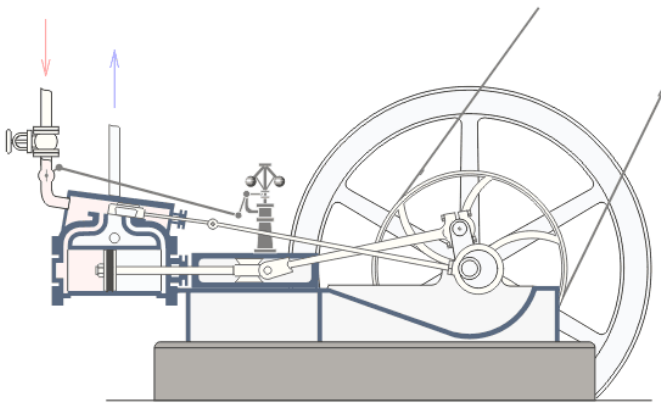
a) Systèmes qui transforment la chaleur Q en travail W .

Les moteurs thermiques dithermes.



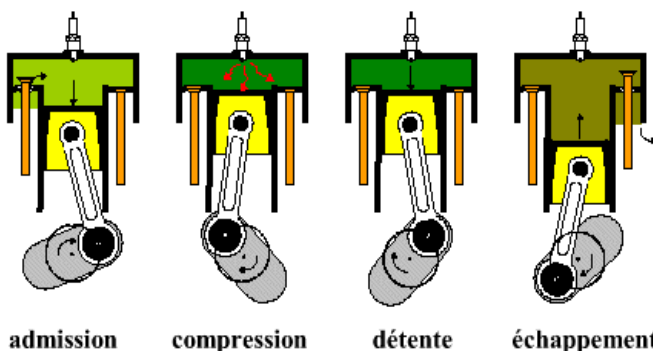
*la machine dite **moteur** : Dans un « **moteur** » La chaleur résultant d'une réaction chimique (Combustion) est cédée à un fluide qui met en mouvement des pièces mécaniques (mouvement d'un piston dans un cylindre par exemple).

***Machine à vapeur** : L'exemple historique est le train à vapeur.
 Pour ce système, c'est la **chaudière** qui constitue la **source chaude**, et c'est le **condenseur** qui constitue la **source froide**.
 Le fluide utilisé est l'eau. Ici c'est la vapeur d'eau qui met en mouvement les pièces mécaniques.



- **Moteur à combustion interne, ou à explosion Diesel**. La combustion se fait à l'intérieur du cylindre. Ici le fluide est constitué par les gaz dégagés lors de la combustion.

moteur à essence 4 temps
 :



Cycle de beau de Rochas

b) **Systèmes qui transforment le travail W en chaleur Q** (autre que par les frottements).

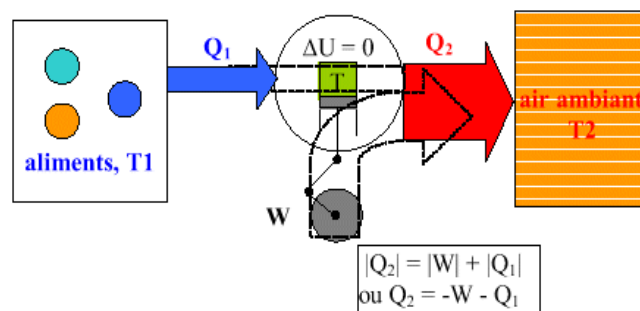
La machine **consomme de l'énergie** et va permettre le transfert de la chaleur de la **source froide** vers la **source chaude**.

Exemples :

- **Machines frigorifiques** ou ce qu'on appelle **réfrigérateur**. La **source froide** de cette machine est **son intérieur**. La **source chaude** est **l'extérieur** de cette machine, c.à.d le milieu extérieur. Avec cette machine le but est de **refroidir la source froide**!

ils pompent de la chaleur d'un corps froid et la transmettent à un corps chaud grâce à un compresseur (gaz liquéfié) et à un détendeur (gaz) qui permettent cette opération. Ce cycle nécessite de l'énergie.

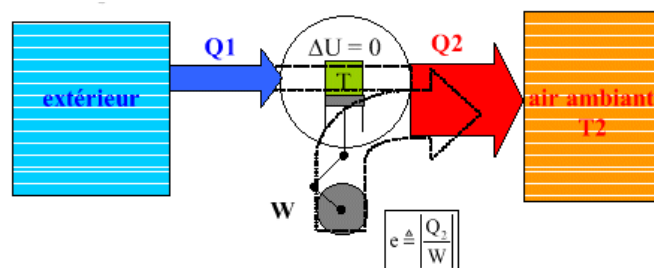
1. Réfrigérateurs



- **Pompe à chaleur**: cette machine sert au **chauffage d'appartement**. Avec cette machine le but est de **chauffer la source chaude**. La **source chaude** c'est **l'intérieur** de l'appartement, la **source froide** étant **l'extérieur** de l'appartement.

Il s'agit simplement d'un réfrigérateur ouvert sur l'extérieur qui pompe donc la chaleur Q_1 de l'extérieur et c'est la grille chaude du réfrigérateur qui chauffe la pièce (Bien évidemment, les pompes à chaleur diffèrent des réfrigérateurs non pas au niveau du principe mais au niveau des puissances mises en jeu, diamètre des tuyaux etc).

Pompes à chaleur.

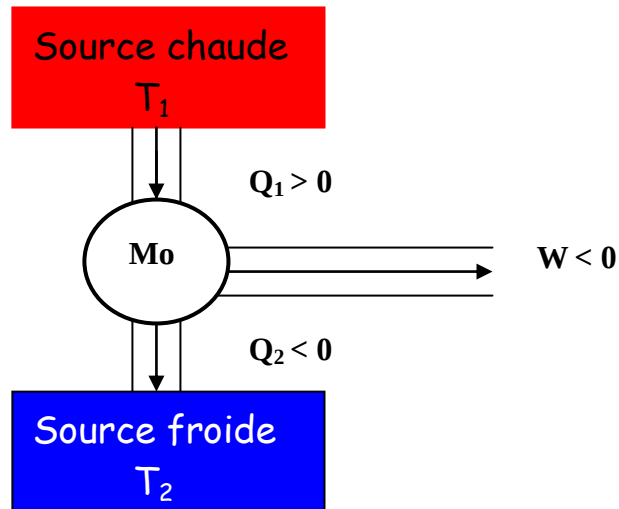


c) Schémas des deux types de systèmes

- Système qui transforme Q en W , ou système moteur.

$M_o \equiv$ Moteur ; Le travail produit par ce moteur est tel que :

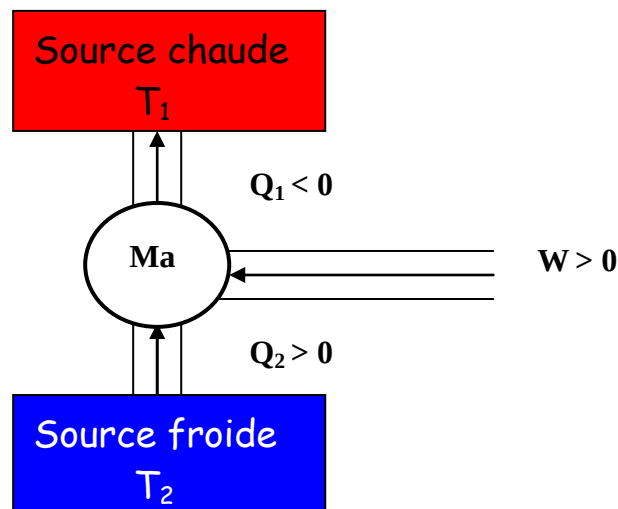
$$|W| = |Q_1| - |Q_2|$$



- Système qui transforme W en Q , ou système Machine.

$M_a \equiv$ Machine ; le travail consommé par cette Machine est tel que :

$$|W| = |Q_1| - |Q_2|$$



d) Coefficient de performance d'un système thermodynamique

On caractérise la performance des systèmes thermodynamiques par un coefficient de performance défini par le rapport de ce qui est produit sur ce qui est consommé. Ce coefficient est toujours positif (convention).

e) Rendement d'un système moteur

On caractérise la performance des systèmes moteurs par leurs rendements R . Ce rendement est définie comme le rapport du travail produit sur la quantité de chaleur consommée, soit :

$$R = - \frac{W}{Q_1}$$

*Ces systèmes fonctionnent selon un cycle de CARNOT, d'où

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

et
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Le rendement R s'écrit alors : (voir TD)

$$R = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Remarques :

- $R = R(T)$
- le rendement est toujours < 1
- R est proportionnel à $(T_1 - T_2)$, R augmente si $(T_1 - T_2)$ augmente

f) Efficacité d'une machine

Définition: On caractérise la performance des systèmes machines par leur efficacité e

Dans ce deuxième type de système on distingue la production du froid (réfrigération) et la production de chauffage.

* Production du froid :

Dans ce cas l'efficacité est définie par :

$$e = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Remarques:

- $e = e(T)$,
- e est généralement > 1

*Production de la chaleur :

Dans ce cas l'efficacité est définie par :

$$e(T) = \frac{-Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Remarques :

- Ici $e(T)$ est toujours > 1
- $W = -Q_1 - Q_2 > 0 \rightarrow$
 $-Q_1 > Q_2$

La quantité de chaleur donnée à la source chaude est supérieure à celle prise à la source froide.

-R et ϵ ne dépendent que de T_1 et T_2 .

4) Théorème de CARNOT

a) *Les rendements de deux moteurs réversibles fonctionnant entre les mêmes températures sont égaux quelque soit la nature des moteurs. Ils sont supérieurs aux rendements de tout moteur irréversible fonctionnant entre les mêmes températures.*

Soit, $R_r > R_i$
 $r \equiv$ réversible et $i \equiv$ irréversible

Remarques: *Les moteurs réels sont irréversibles! Le rendement du cycle de CARNOT (cycle réversible) constitue donc une limite théorique supérieure du rendement d'un moteur réel.*

b) Relations de CLAUSIUS

La remarque précédente (§4.a) nous permet d'écrire que:

$$R_i \leq R_r,$$

Or,

$$R_i = -\frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad (\text{b.1})$$

et

$$R_r = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{b.2})$$

d'où :

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \leq 0 \quad (\text{b.3})$$

*** Cette inégalité constitue une formulation mathématique du deuxième principe de la thermodynamique.**

Si le cycle est décrit de façon réversible (cycle de CARNOT)

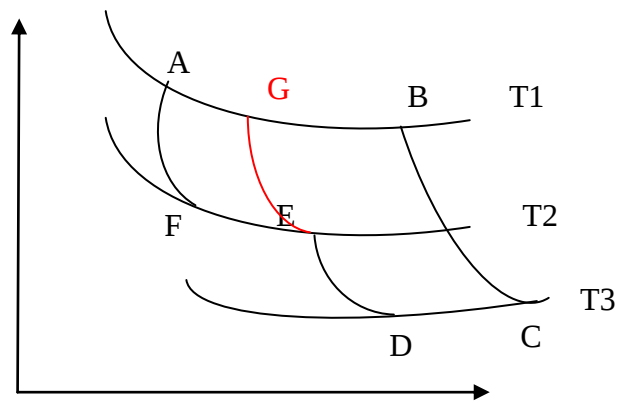
On a :
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

S'il s'agit d'un cycle ditherme irréversible on a :
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

c) Etude d'un cycle tritherme réversible

Il s'agit d'un cycle au cours duquel le système échange de la chaleur avec trois sources de chaleurs la première à T_1 , la deuxième à T_2 et la troisième à T_3 telles que: $T_1 > T_2 > T_3$

Le cycle est donc formé de trois isothermes et trois adiabatiques.



Le cycle (ABCDEF) peut être découpé en deux sous cycles:

- le sous cycle (I) : (AGEFA)
- et le sous cycle (II): (GBCDG)

On remarque d'une part que lors de cette découpe « artificielle », la branche GE de l'adiabatique DE, est décrite de manière réversible dans les deux sens. Globalement, sa contribution énergétique est nulle.

D'autre part la quantité de chaleur Q_1 échangée avec la source T_1 sera partagée entre les deux sous cycles telle que:

$$Q_1 = Q_1' + Q_1''$$

Appliquons les résultats du §III.2. aux cycles (I) et (II)

Pour le cycle. (I) : $\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ (c.1)

Pour le cycle (II): $\frac{Q_1''}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$ (c.2)

Ajoutons membre à membre les égalités (c.1) et (c.2). il vient:

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_1''}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0 \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0 \quad (c.3)$$

ou bien, $\sum_{i=1}^3 \frac{Q_i}{T_i} = 0$ (c.4)

Remarques : - Dans le cas d'un cycle tritherme irréversible l'égalité (c.4) devient :

$$\sum_{i=1}^3 \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad (c. 5)$$

d) Généralisation à un cycle échangeant de la chaleur avec n sources.

d-1 : Cycle irréversible, soit n un nombre fini de source tel que :

Les sources T_i sont :

$T_1, T_2, \dots, T_i, \dots, T_n$

Les quantités de chaleur : $Q_1^{irr}, Q_2^{irr} \dots Q_i^{irr} \dots Q_n^{irr}$

Correspondantes sont

Q_i^{irr} : étant une quantité de chaleur finie échangée entre le système et la source T_i de manière irréversible.

L'équation (c.5) devient :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i^{irr}}{T_i} < 0 \quad (d.1)$$

Si le nombre de source devient infini ($n \rightarrow \infty$) ; les quantités de chaleur deviennent infinitésimales notées δQ^{irr} , et la sommation discrète (Σ) se transforme en sommation continue ($\int$) d'où pour un nombre infini de source.

On a:

$$\oint \left(\frac{\delta Q^{irr}}{T_{source}} \right) < 0 \quad (d.2)$$

d-2 Cycle réversible

Pour un nombre infini de sources, mais avec des transformations toutes réversibles. La relation (d.2) devient :

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right) = 0 \quad (d.3)$$

Remarque : Ici δQ est échangée de manière réversible et T c'est la température du système qui est aussi température de la source.

GENERALISATION :

A partir des relations (d.2) et (d.3) on peut écrire la relation générale suivante :

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right) \leq 0$$

* Cette expression constitue une généralisation de l'inégalité de CLAUSIUS (paragraphe b.3)

* C'est une deuxième expression du second principe.

CHAPITRE VI

FONCTIONS CARACTERISTIQUES ET POTENTIELS THERMODYNAMQUES

I- FONCTIONS CARACTERISTIQUES

1) Introduction

La thermodynamique montre qu'on peut enfermer toute l'information physique, nécessaire à l'étude d'un système, dans une fonction unique de deux variables, appelée fonction caractéristique

*Justificatif

Remarquons que les formes différentielles de base utilisées jusqu'à présent dans les transformations réversibles sont :

Pour le travail: $\delta W = -PdV$

Pour la chaleur: $\delta Q = TdS$

Chaque "espèce" d'énergie s'obtient comme le produit d'un facteur intensif, P ou T, par la différentielle d'une grandeur extensive (-dV) ou dS. Nous avons donc deux grandeurs intensives et deux grandeurs extensives de base qu'on peut regrouper dans le tableau suivant:

	Grandeur intensive	Grandeur extensive
Travail : W	P	V
Chaleur : Q	T	S

Dans les problèmes qui font intervenir à la fois δW (le travail) et δQ (la quantité de chaleur), il faudra choisir une variable de l'espace

travail et une variable de l'espace chaleur. Il y a donc 4 couples possibles : (P,T), (P,S), (V,T), et (V,S) .

A chaque couple, est associée une fonction caractéristique, d'où 4 fonctions caractéristiques.

2) Première fonction caractéristique l'énergie interne, U(V,S)

1^{er} principe, $dU = \delta W + \delta Q = -PdV + TdS \Rightarrow U = U(V,S)$

P et T sont les coefficients de la forme différentielle dU qu'on peut écrire:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} P(V,S) = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (1) \\ T(V,S) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (2) \end{array} \right.$$

* dU étant une d.t.e., on a :

$$\boxed{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V}$$

C'est la 1ère relation de Maxwell

• Calcul des coefficients calorimétriques à partir de U(V,S)

Pour une transformation réversible, on peut écrire :

$$\delta Q = c_v dT + \ell dV = TdS$$

On exprime: $dT = dT(V,S) \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V dS$

Or d'après (2), $T = T(V,S) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$

donc $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}$

d'où : $dT = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} dV + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} dS$

Si on remplace dT par son expression dans δQ et on identifie à TdS, il vient :

$$\delta Q = c_v \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} dV + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} . dS \right) + \ell dV = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_v dS$$

$$\delta Q = c_v \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) . dS + \left(\ell + c_v \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) dV = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_v dS$$

$$c_v = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)} \quad \text{et} \quad \ell = -c_v \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$$

3) Deuxième fonction caractéristique, l'enthalpie H(S,P)

Définition: $H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV) = TdS + VdP$ car :

$$dU = \delta W + \delta Q = -PdV + TdS$$

$$\text{Or, } dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T(S, P) \quad (3) \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V(S, P) \quad (4) \end{array} \right.$$

H étant une d.t.e, on a:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad \equiv \quad \underline{\text{2ème relation de Maxwell}}$$

Remarques :

* le calcul des coefficients calorimétriques C_p et h se fait de la même manière que pour C_v et ℓ en partant de l'expression :

$$\delta Q = c_p dT + h dP = TdS \text{ et en utilisant les expressions (3) et (4).}$$

* $\Delta H = Q_p$, Q_p est la quantité de chaleur échangée avec le système à pression constante, quelle que soit la transformation réversible ou non! D'où l'importance de la fonction enthalpie $H(S,P)$.

4) Troisième fonction caractéristique, l'énergie libre $F(V, T)$

Par définition, $F = U - TS \Rightarrow dF = dU - d(TS)$

$$= -PdV + TdS - TdS - SdT$$

d'où : $dF = -PdV - SdT$, ce qui montre que $F = F(V, T)$.

Avec, $P(V, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$ (5) et $S(V, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ (6)

Remarque: La relation (5) donne l'équation d'état du système sous la forme explicite $P = P(V, T)$.

Rappel. Cas du gaz parfait ($PV = nRT$) $\Rightarrow P = \frac{nRT}{V}$

* La troisième relation de Maxwell s'écrit:

$$\left(- \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Le calcul de C_v et ℓ peut se faire en utilisant la relation (6). On trouve dans ce cas que:

$$C_v = - T \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad \text{et} \quad \ell = - T \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$$

N.B : Cas particulier. Pour une transformation isotherme $dT = 0$

$$dF = -PdV = \delta W \Rightarrow \Delta F = W \Rightarrow W_A^B = F(B) - F(A)$$

W_A^B est un travail échangé de façon réversible car il s'agit de transformation isotherme. W_A^B , dans ce cas particulier, ne dépend que de l'état final et l'état initial.

5) Quatrième fonction caractéristique, l'enthalpie libre, $G(P, T)$

$G(P, T)$ est aussi appelée **énergie libre de GIBBS** ou tout simplement la **fonction de GIBBS**.

Définition: $G = H - TS$

$$= U + PV - TS$$

$$= U - TS + PV$$

$$= F + PV$$

$$dG = dF + d(PV) = dU + d(PV) - d(TS)$$

$$= -PdV + TdS + PdV + VdP - TdS - SdT$$

soit, $dG = VdP - SdT \Rightarrow G = G(P, T)$.

Remarque: (P, T) sont toutes les deux des variables intensives.

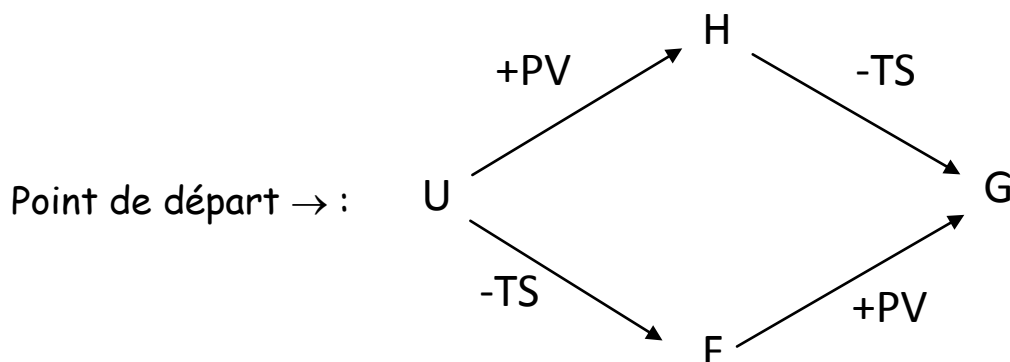
$$dG = VdP - SdT \Rightarrow \begin{cases} V(P, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T & (7) \\ S(P, T) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P & (8) \end{cases}$$

La relation (7) est une équation d'état : $V = V(P, T)$

Enfin la 4^{ème} relation de Maxwell s'écrit :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

* Schéma récapitulatif ou diagramme des fonctions thermodynamiques



II - POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

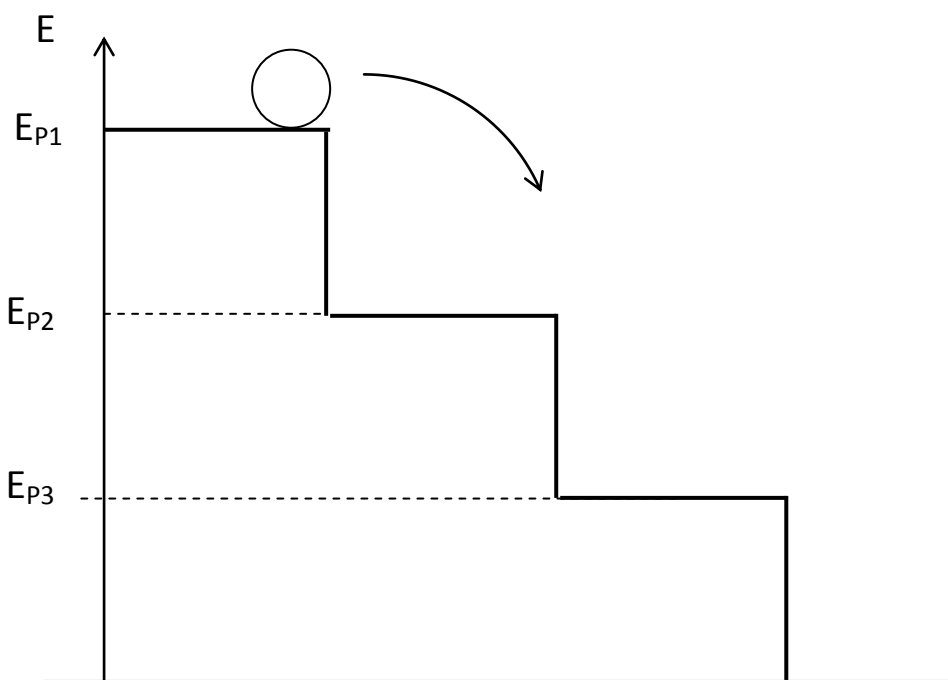
1) Système mécanique isolé :

Un tel système est caractérisé par : $\sum E = \text{cste} \Rightarrow \sum \Delta E = 0$

Si on se limite à l'énergie potentielle E_p et à l'énergie cinétique, E_c , on a : $\Delta E_p + \Delta E_c = 0$

Pour une évolution du système, c.à.d. sa mise en mouvement : exemple d'une boule de masse M qui tombe en cascade sur un relief en escalier (voir figure ci-dessous) :

$$\Delta E_c > 0 \Rightarrow \Delta E_p < 0$$



Conclusion: Pour qu'un système isolé puisse évoluer il faut que :

$$\Delta E_p < 0 .$$

A l'équilibre stable il faut donc que E_p soit minimale!

On dit que le système évolue spontanément dans le sens d'une diminution de E_p .

2) Système Thermodynamique

a) Système thermiquement isolé: Ce sont des systèmes tels que:
 $\delta Q = 0$

On sait que si la transformation est réversible $dS = 0 \Rightarrow S = \text{cste}$.
Mais si la transformation est irréversible (réelle) $dS > 0$ donc si l'équilibre est atteint **S est maximum**.

Si on introduit la fonction **$S' = -S$** , alors pour une transformation réelle :

$\Delta S' < 0$ et à l'équilibre **S' est minimale** ! La fonction **$(-S)$** joue le rôle de potentiel thermodynamique pour un système thermiquement isolé.

La fonction **$(-S)$** est appelée parfois « **Néguentropie** ».

b) Transformations monothermes

Rappels: Le 2^{ème} principe permet de montrer que pour un cycle monotherme, on a : $W > 0$, ($Q < 0$)

- Si la transformation monotherme est réversible, $W_{AB} = F(B) - F(A)$

W_{AB} , travail fourni au système (ou reçu par le système) !

- Si la transformation monotherme est irréversible (réelle) :

$$\underbrace{W_{AiB}}_{\text{irre}} > \underbrace{W_{ArB}}_{\text{rev}}$$

Remarque: Le travail à fournir au système **est plus grand** dans le cas **irréversible**.

b.1) Transformation évoluant à volume constant : $dV = 0$

* Si la transformation monotherme est réversible :
 $\delta W = -PdV = 0 \Rightarrow W_{\text{rev}} = 0 \Rightarrow F(B) = F(A)$

* Si la Transformation monotherme est irréversible (réelle), le travail irréversible est aussi nul car : $(\delta W = -P_{\text{ex}} dV = 0)$

alors W_{rev} ne peut être nul puisque W dépend du chemin suivi,
donc : $W_{\text{irr}} = 0 > W_{\text{rev}} = F(B) - F(A)$
 $\Rightarrow F(B) - F(A) < 0 \Rightarrow F(B) < F(A)$

Conclusion:

Au cours d'une transformation monotherme irréversible à $V = \text{cst}$ la fonction énergie libre F diminue, F est donc un potentiel thermodynamique.

b.2) Système évoluant à pression constante ($dP = 0$)

* Si la Transformation monotherme est isobare. Les termes monotherme et isobare suggèrent de penser à une fonction des variables (T et P) c'est donc la fonction de GIBBS $G(T,P)$.

* Si on considère la réversibilité, on a : $W_{\text{rev}} = F(B) - F(A)$

$$\delta W = -PdV \Rightarrow W_{\text{ArB}} = \int_A^B -PdV$$

$$\Rightarrow W_{\text{ArB}} = PV_A - PV_B = F(B) - F(A) \Rightarrow \underbrace{F(A) + PV_A}_{G(A)} = \underbrace{F(B) + PV_B}_{G(B)}$$

* Si la transformation monotherme est irréversible (réelle):

$$W_{\text{irr}} > W_{\text{rev}} ; \quad (W_{\text{AiB}} > W_{\text{ArB}})$$

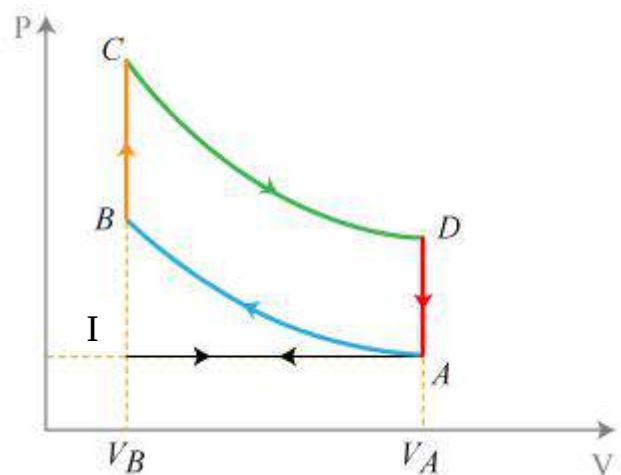
$$W_{\text{irr}} = PV_A - PV_B > F(B) - F(A) \Rightarrow G(B) < G(A)$$

La fonction de GIBBS G diminue, elle constitue donc un potentiel thermodynamique.

Exercice : Cycle moteur de Beau de Rochas

Le moteur à explosion est un moteur à combustion interne dont l'allumage est commandé par des éclateurs (bougies). Il fonctionne suivant le cycle de Beau de Rochas (du nom de l'ingénieur français qui l'a proposé dès 1862) ou cycle d'Otto (du nom de l'ingénieur allemand qui a réalisé et présenté pour la première fois une version de ce moteur à explosion en 1878). Ce cycle est constitué de **deux isentropiques et deux isochores** que subit un mélange d'air et de carburant. Le système fermé considéré est donc une masse déterminée de ce mélange. Plus précisément, le cycle peut être décrit en quatre temps, comme le montre la figure ci-dessous où on suppose que toutes les transformations sont réversibles (Figure 1):

Figure 1.



1^{er} temps : le mélange est admis dans un cylindre, à travers une soupape d'admission, dans un volume V_A (portion **IA** du cycle);

2^{ème} temps : les soupapes sont fermées et le mélange subit une compression isentropique jusqu'à un volume V_B (portion AB). Au point B se produit l'explosion du mélange qui augmente la pression de B à C;

3^{ème} temps : les soupapes sont toujours fermées et les produits de la combustion subissent une détente isentropique en repoussant le piston jusqu'à sa position initiale (portion CD);

4^{ème} temps : La soupape d'échappement s'ouvre : la pression chute brutalement (portion DA), et les gaz brûlés sont évacués.

Le cycle est caractérisé par le taux de compression volumétrique a qui vaut $\frac{V_A}{V_B}$. Les températures du mélange en A et C valent $T_A=293\text{ K}$ et $T_C=1220\text{ K}$.

1. Tracer schématiquement ce cycle de Beau de Rochas dans le diagramme (T, S) en faisant figurer les 4 points **A**, **B**, **C**, et **D**. On supposera que « C_V » est une constante pour le mélange.
2. Identifier sur le cycle (diagramme de Clapeyron) les quantités de chaleur échangées et leurs signes, les travaux fournis et leurs signes, et écrire le bilan thermique sur un cycle.
3. Donner l'expression des quantités de chaleur échangées et donner l'expression du rendement h de ce moteur thermique.
4. En considérant le mélange air/carburant comme un gaz parfait, montrer que le rendement de ce moteur ne dépend que du taux de compression a . Faire l'application numérique.
5. Calculer le rendement idéal de ce cycle h_C , (rendement de Carnot) et comparez-le avec h .

Pour l'application numérique, on considère : $g=1.4$ et $a=9$.

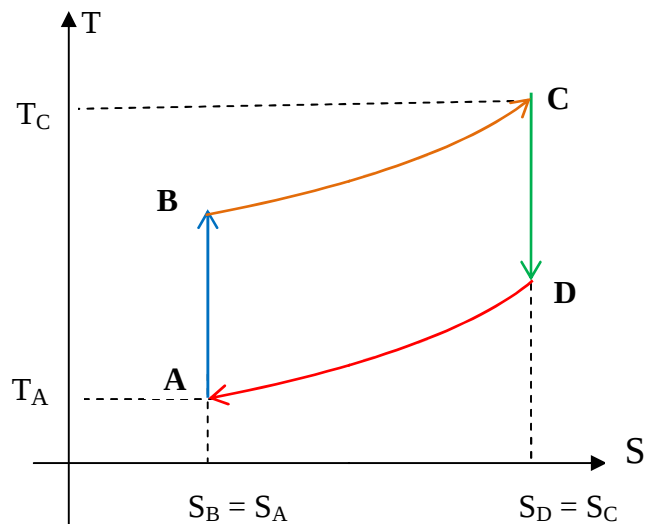
SOLUTION :

1. Voir la figure 2, ci-contre. Les transformations $A \rightarrow B$ et $C \rightarrow D$ sont isentropiques donc adiabatiques réversibles soit : $dS = 0 \Rightarrow \Delta S_{AB} = 0$, donc S est constante entre A et B . $T=T(S)$ est donc une portion de droite parallèle à l'axe des températures avec $S(B) = S(A)$. Il en est de même pour la transformation $C \rightarrow D$: $S(D) = S(C)$. Les transformations $B \rightarrow C$ et $D \rightarrow A$ sont isochores, on a donc :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \text{ Avec : } \delta Q = C_V dT$$

$\Delta S_{BC} = \int_{T_B}^{T_C} \left(\frac{C_V dT}{T} \right) = C_V \ln \frac{T_C}{T_B}$, avec $\Delta S_{BC} > 0$, car $T_C > T_B$. Donc entre B et C la température varie comme suit : $\frac{T}{T_B} = e^{\frac{\Delta S}{C_V}}$, soit $T = T_B e^{\frac{\Delta S}{C_V}}$. T varie exponentiellement avec l'entropie (accroissement). De même pour la transformation $D \rightarrow A$, $\Delta S_{DA} < 0$, car $T_A < T_D$ et $T = T_D e^{\frac{\Delta S}{C_V}}$. T varie exponentiellement avec l'entropie (diminution).

Figure 2.



2. Sur les deux isentropiques AB et CD , qui sont des transformations adiabatiques réversibles, par définition, aucune quantité de chaleur n'est échangée, donc $Q_{AB} = Q_{CD} = 0$. Le mélange reçoit de la chaleur ($Q_{BC} = Q_c > 0$) au cours de l'explosion (portion BC), et perd de la chaleur ($Q_{DA} = Q_f < 0$) lors de la détente isochore (portion DA).

Le cycle est parcouru dans le sens horaire; c'est un cycle moteur donc $W_{total} < 0$. Ce travail résulte d'un travail $W_{AB} > 0$ fourni au gaz au cours de sa compression entre A et B , et d'un travail $W_{CD} < 0$ que génère le gaz entre C et D . Le bilan thermique sur un cycle est le suivant :

$$\Delta U = W_{AB} + Q_c + W_{CD} + Q_f = 0, \quad \text{soit} \quad W_{total} = W_{AB} + W_{CD} = -Q_c - Q_f$$

3. Au cours des transformations isochores, les quantités de chaleur échangées sont égales à la variation d'énergie interne du gaz, dont l'expression est simple, soient :

$$Q_c = \Delta U_{BC} = C_V(T_C - T_B) \quad \text{et} \quad Q_f = \Delta U_{DA} = C_V(T_A - T_D)$$

Le rendement h de ce moteur thermique est donnée par :

$$h = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B}$$

4. Puisque les transformations **AB** et **CD** sont deux isentropiques, et en considérant que le mélange air/carburant comme un gaz parfait, on a

$$\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad \frac{T_C}{T_D} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\gamma-1} = \alpha^{\gamma-1}$$

Alors, le rendement s'écrit :

$$\eta = 1 + \frac{T_B \times \alpha^{1-\gamma} - T_D}{T_D \times \alpha^{\gamma-1} - T_B} = 1 + \alpha^{1-\gamma} \frac{T_B - T_D \times \alpha^{\gamma-1}}{T_D \times \alpha^{\gamma-1} - T_B} = 1 - \frac{1}{\alpha^{\gamma-1}}$$

Numériquement: $h = 1 - \frac{1}{9^{0.4}} = 58.5 \%$

5. Le rendement du moteur de Carnot idéal de ce cycle fonctionnant entre les températures extrêmes

T_A et T_C et vaut $h_c = 1 - \frac{T_C}{T_A} = 1 - \frac{293}{1220} = 76\%$

Le rendement du cycle de Beau de Rochas (par rapport au moteur de Carnot idéal) de ce cycle vaut donc: $r = \frac{h}{h_c} = \frac{58.5}{76} = 77\%$.
